



Eletrólise da água para produção de gás de síntese

LUÍS FILIPE SANCHES GUERRA

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Professor António Gonçalves da Silva

Vogais:

Professora Doutora Ana Maria Gama Mateus Cabral

Engenheiro José João Santana Campos Rodrigues

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

janeiro de 2015



Eletrólise da água para produção de gás de síntese

LUÍS FILIPE SANCHES GUERRA

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes
Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Professor António Gonçalves da Silva
Vogais:

Professora Doutora Ana Maria Gama Mateus Cabral
Engenheiro José João Santana Campos Rodrigues
Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

janeiro de 2015

There is no clearer sign of insanity than trying to do the same thing over and over, and expect the results to be different

Albert Einstein

Agradecimentos

A presente página dedicada aos agradecimentos não permite, seguramente, expressar como devia o meu sincero agradecimento a todos aqueles que, direta ou indiretamente, ao longo do último ano, me ajudaram a cumprir os meus objetivos e a levar a cabo mais uma etapa no meu percurso académico. Todavia, deixo algumas palavras de um profundo e sentido agradecimento.

Aos meus orientadores, Doutor João Gomes e Doutor Jaime Puna, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação, disponibilidade total e apoio incondicional, em todas as fases do trabalho, que em muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, em muito estimularam o meu desejo de querer sempre saber mais e fazer melhor.

À Engenheira Teresa Santos e ao Engenheiro Campos Rodrigues, o meu sincero agradecimento pela confiança depositada, pelo extremo profissionalismo, por todo o apoio incondicional e pela disponibilidade que sempre revelaram para comigo na execução do presente trabalho.

Aos meus amigos, nomeadamente ao André Cunha, à Bruna Pinto e à Tânia Santos, pela prestimosa colaboração, amizade, companheirismo e espírito de entreajuda, fatores extremamente importantes na realização deste trabalho e que me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação. Um sincero agradecimento a todos eles que prescindiram de algum do seu precioso tempo para o dedicarem a mim.

À minha família, em especial aos meus pais e à minha prima, Liliana Guerra, um enorme obrigado por acreditarem em mim, naquilo que eu faço diariamente e obrigado por todos os ensinamentos de vida. Espero que após esta etapa, que agora termino, possa de alguma forma retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

De igual modo um sentido agradecimento a todos os meus colegas e professores pelas sugestões e ensinamentos que me transmitiram.

Por último, tendo consciência que sozinho nada disto teria sido possível, dirijo o meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

A todos, um Muito Obrigado.

Resumo

As necessidades energéticas em todo o globo têm vindo a aumentar ao longo da sua história. As últimas décadas foram marcadas pelo aumento do consumo de fontes de energia primária, onde as fontes renováveis têm sido continuamente mais consumidas. Para comprovar esta tendência, o consumo de energias renováveis em Portugal já representa cerca de 20 % do consumo de energia primária.

O presente trabalho consiste na produção de gás de síntese a partir da eletrólise da água, utilizando elétrodos de grafite e uma solução alcalina como eletrólito. Deste modo, neste trabalho de investigação estudou-se o comportamento e respetiva otimização de diversos parâmetros, como a concentração e natureza do eletrólito, a temperatura inicial de ensaio e a tensão aplicada ao eletrolisador, tendo por base a avaliação dos principais *outputs* do processo, como é o caso do teor em monóxido de carbono e oxigénio, a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas e o caudal de gases produzido.

Os resultados mais favoráveis foram obtidos ao se utilizar hidróxido de sódio como eletrólito, a uma concentração de 0,4 M, uma temperatura inicial de ensaio de 35 °C e uma tensão aplicada de 5 V. Deste modo, obtiveram-se teores de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio iguais a 7,7, 2,0 e 8,9 %, respetivamente, intensidades de corrente e caudal de gases produzidos iguais a 2,45 A e cerca de 44,5 mL.min⁻¹.

Palavras-chave: Eletrólise da água; Gás de síntese; Elétrodos de grafite; Energia renovável.

Abstract

Energy requirements across the globe have been increasing throughout its history. The last decades have been marked by increased consumption of primary energy sources, where renewable have been continuously consumed more. To prove this trend, the consumption of renewable energy in Portugal already represents about 20 % of primary energy consumption.

This work consists in synthesis gas (syngas) production from water electrolysis, using graphite electrodes and an alkaline solution as electrolyte. Thus, this research work allows the study of the behavior and optimization of several parameters such as electrolyte type and concentration, initial temperature and electric potential to the electrolyser, based on the assessment of the main process outputs, such as syngas composition (mainly carbon monoxide and oxygen), carbon conversion to carbonaceous gas species, and flow rate of the generated syngas.

The most favorable results were obtained when using sodium hydroxide as electrolyte, at a concentration of 0.4 M, an initial temperature of 35 °C and an applied current of 5 V. In these conditions, was obtained yields of carbon monoxide and dioxide and oxygen equal to 7.7, 2.0 and 8.9 %, respectively, current intensity and flow rate of the generated syngas equal to 2.45 A and approximately 44.5 mL.min⁻¹.

Keywords: Water electrolysis; Synthetic gas; Graphite electrodes; Renewable energy.

Índice de matérias

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO PESSOAL	1.1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2.1
2.1. Enquadramento energético	2.1
2.2. Eletrólise da água.....	2.13
2.2.1. Tecnologias atuais da eletrólise da água	2.13
2.2.2. Resenha histórica da eletrólise da água	2.17
2.2.3. A tecnologia do hidrogénio	2.18
2.2.4. Aplicações do hidrogénio	2.21
2.2.5. Estado da arte	2.21
2.3. A tecnologia do gás de síntese	2.23
2.3.1. Tecnologias de produção de gás de síntese	2.24
2.4. Produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do gás de síntese.....	2.28
2.4.1. Produção de metanol e suas aplicações.....	2.30
2.5. <i>GreenSynFuel</i> – O valor da sustentabilidade energética.....	2.33
2.5.1. Revisão de patentes.....	2.36
2.5.2. Competidores	2.38
2.5.3. Descrição das atividades do projeto a realizar no <i>ISEL/ADEQ</i>	2.39
CAPÍTULO 3: TRABALHO EXPERIMENTAL	3.1
3.1. Reagentes utilizados	3.1
3.2. Material e equipamentos utilizados	3.1
3.3. Procedimento experimental.....	3.4
3.3.1. Metodologia para o uso do analisador <i>ORSAT</i>	3.5

Índice de matérias (*cont.*)

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO	4.1
4.1. Abordagem experimental	4.1
4.2. Recolha de resultados experimentais	4.3
4.3. Tratamento de resultados	4.28
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	5.1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	RB.1
ANEXOS	A.1

Índice de figuras

Figura 2.1.1. Consumo mundial das principais fontes de energia primária nos últimos 25 anos, em milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP)	2.2
Figura 2.1.2. Consumo mundial <i>per capita</i> de energia primária em 2013	2.3
Figura 2.1.3. Consumo mundial por região das principais fontes de energia primária em 2013	2.4
Figura 2.1.4. Consumo de energia primária na União Europeia e em Portugal, de 1990 até 2012.....	2.4
Figura 2.1.5. Consumo das principais fontes de energia primária em Portugal, do ano 2000 até ao ano 2011.....	2.5
Figura 2.1.6. Evolução do preço do petróleo no mercado internacional, de 2001 até à atualidade (dezembro de 2014)	2.5
Figura 2.1.7. Consumo de energias renováveis no Mundo, até 2013	2.6
Figura 2.1.8. Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2012, em Portugal	2.7
Figura 2.1.9. Alterações de temperatura observadas na superfície terrestre entre o início do século XX e o ano 2012	2.8
Figura 2.1.10. Emissão de <i>GEE</i> em Portugal – ano de base: 1990	2.9
Figura 2.1.11. Previsão do consumo total de energia final (em percentagem) em 2020, na União Europeia, bem como do consumo de energia proveniente de <i>FER</i> em 2020, nos diferentes setores em Portugal	2.10
Figura 2.1.12. Previsão da capacidade solar instalada em Portugal	2.11
Figura 2.2.1. Esquema representativo de uma eletrólise alcalina da água.....	2.14
Figura 2.2.2. Esquema representativo de uma eletrólise <i>PEM</i>	2.15
Figura 2.2.3. Esquema representativo de uma eletrólise <i>SOEC</i>	2.16
Figura 2.3.1. Esquema das aplicações mais importantes do gás de síntese	2.27
Figura 2.4.1. Esquema das diversas aplicações do metanol na indústria química	2.32

Índice de figuras (cont.)

Figura 2.5.1. Cadeia de valor da tecnologia <i>GSYF</i>	2.34
Figura 2.5.2. Ilustração dos mercados e potência da tecnologia <i>GSYF</i>	2.35
Figura 3.2.1. Protótipo experimental para o processo de eletrólise alcalina da água	3.2
Figura 3.2.2. Tanque de armazenamento do eletrólito (<i>A</i>), eletrolisador (<i>B</i>) e o depósito de sílica gel (<i>C</i>): nenhuma das imagens se encontra à escala real	3.2
Figura 3.3.1. Esquema do analisador <i>ORSAT</i>	3.5
Figura 4.1.1. Esquematização dos ensaios a efetuar para variações de diversos parâmetros, com o uso de <i>NaOH</i> ; <i>A</i> vermelho encontra-se representado genericamente o percurso após a escolha do melhor ensaio experimental.....	4.2
Figura 4.3.2. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (<i>NaOH</i>).....	4.36
Figura 4.3.3. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (<i>NaOH</i>).....	4.37
Figura 4.3.4. Comportamento da energia consumida no processo ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (<i>NaOH</i>)	4.37
Figura 4.3.5. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (<i>A</i>), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (<i>B</i>) no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>NaOH</i>)	4.38
Figura 4.3.6. Influência da composição dos gases produzidos (<i>A</i>) e da razão $H_2:CO$ (<i>B</i>) no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>NaOH</i>)	4.39
Figura 4.3.7. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>NaOH</i>).....	4.40
Figura 4.3.8. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (<i>NaOH</i>)	4.45

Índice de figuras (cont.)

Figura 4.3.9. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas temperaturas iniciais (NaOH).....	4.46
Figura 4.3.10. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)	4.47
Figura 4.3.11. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H ₂ :CO (B) no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)	4.48
Figura 4.3.12. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH).....	4.49
Figura 4.3.13. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da tensão aplicada (NaOH)	4.54
Figura 4.3.14. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas (NaOH)	4.54
Figura 4.3.15. Comportamento da energia consumida no processo ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas (NaOH)	4.55
Figura 4.3.16. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)	4.56
Figura 4.3.17. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H ₂ :CO (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)	4.57
Figura 4.3.18. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH).....	4.58
Figura 4.3.19. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH)	4.63
Figura 4.3.20. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (KOH)	4.64

Índice de figuras (cont.)

Figura 4.3.21. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (<i>A</i>), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (<i>B</i>) no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.65
Figura 4.3.22. Influência da composição dos gases produzidos (<i>A</i>) e da razão $H_2:CO$ (<i>B</i>) no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.65
Figura 4.3.23. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.66
Figura 4.3.24. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da concentração de eletrólito (<i>KOH</i>)	4.69
Figura 4.3.25. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (<i>A</i>) e da energia consumida no processo (<i>B</i>) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas concentrações de eletrólito (<i>KOH</i>)	4.69
Figura 4.3.26. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (<i>A</i>), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (<i>B</i>) no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.70
Figura 4.3.27. Influência da composição dos gases produzidos (<i>A</i>) e da razão $H_2:CO$ (<i>B</i>) no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.70
Figura 4.3.28. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.71
Figura 4.3.29. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da tensão aplicada no processo (<i>KOH</i>)	4.74
Figura 4.3.30. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (<i>A</i>) e da energia consumida no processo (<i>B</i>) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas no processo (<i>KOH</i>)	4.74
Figura 4.3.31. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (<i>A</i>), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (<i>B</i>) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.75
Figura 4.3.32. Influência da composição dos gases produzidos (<i>A</i>) e da razão $H_2:CO$ (<i>B</i>) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>)	4.75

Índice de figuras (cont.)

Figura 4.3.33. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da porcentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (<i>KOH</i>).....	4.76
Figura 4.3.34. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da atividade catalítica do KVO_3 (em <i>NaOH</i>)	4.81
Figura 4.3.35. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (<i>A</i>) e da energia consumida no processo (<i>B</i>) ao longo do tempo de ensaio para o estudo da atividade catalítica do KVO_3 (em <i>NaOH</i>)	4.82
Figura 4.3.36. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (<i>A</i>), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (<i>B</i>) no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio (em <i>NaOH</i>).....	4.83
Figura 4.3.37. Influência da composição dos gases produzidos (<i>A</i>) e da razão $H_2:CO$ (<i>B</i>) no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio (<i>NaOH</i>).....	4.84
Figura 4.3.38. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da porcentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio (<i>NaOH</i>).....	4.85

Índice de tabelas

Tabela 2.2.1. Vantagens e inconvenientes das tecnologias atuais para eletrólise da água ...	2.16
Tabela 2.2.2. Evolução histórica do processo de eletrólise da água	2.17
Tabela 2.3.1. Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigênio	2.24
Tabela 2.3.2. Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão	2.26
Tabela 2.4.1. Comparação entre catalisador de cobalto e de ferro na síntese de <i>FT</i>	2.29
Tabela 4.2.1. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	4.4
Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	4.4
Tabela 4.2.3. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>NaOH</i>)	4.8
Tabela 4.2.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>NaOH</i>)	4.9
Tabela 4.2.5. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>NaOH</i>)	4.13
Tabela 4.2.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (<i>NaOH</i>)	4.13
Tabela 4.2.7. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>)	4.17
Tabela 4.2.8. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>)	4.18
Tabela 4.2.9. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>KOH</i>)	4.20

Índice de tabelas (cont.)

Tabela 4.2.10. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da concentração de eletrólito (<i>KOH</i>)	4.21
Tabela 4.2.11. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>KOH</i>)	4.22
Tabela 4.2.12. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (<i>KOH</i>)	4.23
Tabela 4.2.13. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da percentagem de <i>KVO₃</i> dissolvido no eletrólito	4.25
Tabela 4.2.14. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da percentagem de <i>KVO₃</i> dissolvido no eletrólito	4.26
Tabela 4.3.1. Massa de eletrólito contido no eletrolisador, para cada um dos tipos de eletrólitos e catalisador, e para cada uma das respetivas concentrações	4.31
Tabela 4.3.2. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	4.32
Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	4.32
Tabela 4.3.4. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (<i>NaOH</i>)	4.41
Tabela 4.3.5. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (<i>NaOH</i>)	4.42
Tabela 4.3.6. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>NaOH</i>)	4.50
Tabela 4.3.7. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>NaOH</i>)	4.51
Tabela 4.3.8. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (<i>KOH</i>)	4.61

Índice de tabelas (cont.)

Tabela 4.3.9. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (<i>KOH</i>)	4.61
Tabela 4.3.10. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>KOH</i>).....	4.67
Tabela 4.3.11. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>KOH</i>)	4.67
Tabela 4.3.12. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>KOH</i>).....	4.72
Tabela 4.3.13. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (<i>KOH</i>)	4.72
Tabela 4.3.14. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito	4.78
Tabela 4.3.15. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito.....	4.79

Lista de acrónimos

%CO	Percentagem de monóxido de carbono no gás analisado
%CO₂	Percentagem de dióxido de carbono no gás analisado
% Conv_c	Percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas
%H₂	Percentagem de hidrogénio no gás analisado
%O₂	Percentagem de oxigénio no gás analisado
%PM_a	Percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo
ADENE	Agência para a Energia
ADEQ	Área Departamental de Engenharia Química
BT	Baixa Tensão
C	Concentração molar
C₅₊	Hidrocarbonetos com cinco ou mais átomos de carbono
COMPETE	Programa Operacional Fatores de Competitividade
CRI	<i>Carbon Recycling International</i>
ΔH°₂₉₈	Variação de entalpia padrão a 298 K
ΔH°₈₀₀	Variação de entalpia padrão a 800 K
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DME	Dimetil-éter
E_A	Energia de Ativação
E_c	Energia consumida
EUA	Estados Unidos da América
EWEA	<i>The European Wind Energy Association</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FT	<i>Fischer-Tropsch</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GM_c	Ganho de massa ocorrida no cátodo
GPL	Gás de Petróleo Liquefeito
GSYF	<i>GreenSynFuel</i>
HFC	Hidrofluorcarbonos
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HRI	<i>Hydrogen Research Institute</i>
I	Intensidade de corrente
I&D	Investigação & Desenvolvimento
IEA	<i>International Energy Agency</i>
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
ISQ	Instituto de Soldadura e Qualidade

Lista de acrónimos (cont.)

κ_f	Condutividade final do ensaio
κ_i	Condutividade inicial do ensaio
l	Número de um ensaio específico
LEPABE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
M	Molar
m_{af}	Massa final do eléctrodo de grafite que se comporta como ânodo
m_{ai}	Massa inicial do eléctrodo de grafite que se comporta como ânodo
m_{cf}	Massa final do eléctrodo de grafite que se comporta como cátodo
m_{ci}	Massa inicial do eléctrodo de grafite que se comporta como cátodo
m_{dep}	Massa de carbono depositada no eletrólito
m_e	Massa de eletrólito necessária para preparar uma solução de determinada concentração num balão volumétrico de 100 mL
m_{ef}	Massa sólida do eletrólito após a reação de eletrólise
m_{eij}	Massa de composto inorgânico (de concentração j) antes do início da eletrólise
m_r	Massa de carbono que reagiu para formar monóxido e dióxido de carbono
MTBE	Éter metil <i>ter</i> -butílico (<i>Methyl Tert-butyl ether</i>)
n	Número de ensaios
OECD	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>
OPEC	<i>Organization of the Petroleum Exporting Countries</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEG	Polietilenoglicol
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PFC	Perfluorcarbonos
pH_f	pH final do ensaio
pH_i	pH inicial do ensaio
PM_a	Perda de massa ocorrida no ânodo
PNAER	Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis
POFC	Programa Operacional Fatores de Competitividade
psi	Libra força por polegada quadrada
Q_v	Caudal volumétrico de gases produzido
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>
σ	Desvio padrão
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i>
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis Cells</i>
T	Temperatura

Lista de acrónimos (*cont.*)

t	Tempo decorrido para encher de gás um dado volume da proveta
t_e	Tempo de ensaio
TEAH	<i>Tetraethylammonium Hydroxide</i>
TEP	Toneladas Equivalentes de Petróleo
T_f	Temperatura final do ensaio
T_i	Temperatura inicial do ensaio
V_a	Tensão aplicada no eletrolisador
Vol	Volume medido na proveta (para cálculo do caudal)
V_T	Volume total de gás analisado
WGSR	<i>Water Gas Shift Reaction</i>
x	Parâmetro que se pretende conhecer a variabilidade
\bar{x}	Média do parâmetro que se pretende conhecer a variabilidade

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO PESSOAL

As necessidades energéticas em todo o globo têm vindo a aumentar ao longo da sua história, nomeadamente a partir do século XIX, no fim da chamada Revolução Industrial (*Atabani et. al., 2012*).

As últimas décadas foram marcadas pelo aumento do consumo de fontes de energia primária, onde as fontes renováveis têm sido continuamente mais consumidas. Apesar deste aumento, as fontes renováveis continuam a ser uma grande minoria do consumo energético a nível mundial. Para comprovar esta tendência, em Portugal, assim como na restante União Europeia, o consumo de petróleo tem vindo a diminuir na última década. Deste modo, o consumo de energias renováveis em Portugal já representa cerca de 20 % do consumo de energia primária (*BP Statistical Review of World Energy, 2014 e DGEG, 2014*).

Na atualidade, o desenvolvimento sustentável está a ser fortemente ameaçado pelas alterações climáticas. A principal causa desta ameaça é o inequívoco aumento do dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo cada vez mais para o aquecimento global. Assim, torna-se imperativo intervir na sociedade de modo a permitir a redução das emissões gasosas para a atmosfera. (*Borrego et. al., 2009*).

O presente trabalho de investigação baseia-se num processo que visa utilizar energias renováveis (solar ou eólica) para o processo de eletrólise alcalina da água. No entanto, este processo tem componentes inovadoras, uma vez que tem como fim a produção de gás de síntese, uma mistura gasosa essencialmente constituída por hidrogénio e monóxido de carbono. A produção deste gás de síntese é possível recorrendo, não só ao tradicional eletrólito alcalino, mas também ao uso de elétrodos de grafite. O *design* do eletrolisador também tem características diferentes dos eletrolisadores tradicionais, uma vez que não existe uma membrana de separação de gases, sendo os gases produzidos misturados durante a eletrólise. No lado do cátodo ocorre a formação de hidrogénio pela reação típica, enquanto que do lado do ânodo ocorre, não só a reação de formação do oxigénio, mas também as reações de oxidação parcial e completa do carbono existente no elétrodo de grafite. Deste modo, o oxigénio ao contactar com a grafite do elétrodo torna-se possível a produção de monóxido e dióxido de carbono, que, misturado com o hidrogénio proveniente do cátodo, leva à formação do gás de síntese. A principal vantagem competitiva desta tecnologia reside na incorporação de produtos inovadores e o fato de ser ambientalmente limpa, comparativamente às soluções de mercado. Este projeto tem ainda como objetivo a produção de combustíveis sintéticos a partir do gás de síntese produzido neste processo inovador de eletrólise alcalina da água.

Este pequeno enquadramento serve de mote para enquadrar o tema deste Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, intitulado *Eletrólise da água para produção de gás de síntese*. Tratou-se de um pequeno projeto de investigação com duração de cerca de 9 meses, visando a exploração do processo de eletrólise alcalina da água a partir de um processo inovador e ainda não explorado. Este trabalho encontra-se englobado num projeto de parceria estratégica que conta com as participações de diversas entidades de referência.

Objetivos principais do trabalho

O objetivo primordial deste trabalho consistiu num estudo do comportamento de diversas variáveis neste processo inovador de produção de gás de síntese, a partir da eletrólise alcalina da água, e respetiva otimização. Para tal, estudaram-se variáveis como o tipo e a concentração de eletrólito, temperatura inicial de ensaio e tensão aplicada ao eletrolisador. Posteriormente, estudou-se a capacidade catalítica de um composto de vanádio (metavanadato de potássio) neste processo.

Metodologia experimental

Para levar a cabo o estudo do comportamento e respetiva otimização do processo de produção de gás de síntese no eletrolisador, optou-se, inicialmente, pelo uso de hidróxido de sódio como eletrólito. Deste modo, estudaram-se diversas concentrações de eletrólito e respetivas influências no processo. Com base em *outputs* importantes, nomeadamente a produção de monóxido de carbono, caudal de gases produzidos e conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas (monóxido e dióxido de carbono), selecionou-se a concentração de eletrólito de melhor desempenho. Seguidamente, fixou-se essa concentração e procedeu-se ao estudo da temperatura inicial de ensaio, onde se procedeu novamente à mesma análise dos *outputs* e respetiva seleção do ensaio com melhor desempenho. Finalmente, manteve-se constante a temperatura inicial do ensaio no valor de melhor desempenho e estudou-se a influência da tensão aplicada ao eletrolisador, procedendo-se do mesmo modo para a seleção do melhor ensaio. Fez-se novamente estudos em algumas destas variáveis, numa perspetiva de otimizar as variáveis processuais estudadas (concentração molar de eletrólito, temperatura inicial de ensaio e tensão aplicada ao eletrolisador).

Posteriormente, fez-se um processo semelhante ao anterior descrito mas utilizando como eletrólito o hidróxido de potássio. Na fase final deste trabalho, após comparação dos dois tipos de eletrólito, estudou-se a capacidade catalítica do metavanadato de potássio nas condições experimentais que melhor desempenho demonstraram.

Estrutura do trabalho final de mestrado

Atendendo aos objetivos e à metodologia experimental adotada, o Trabalho Final de Mestrado tem a seguinte estrutura:

- CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO PESSOAL: O presente capítulo pretende enunciar um enquadramento deste trabalho de investigação em Engenharia Química, os principais objetivos, a metodologia seguida, a sua estrutura e os trabalhos apresentados/submetidos.
- CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: Enquadramento energético, revisão do estado da arte no que respeita à eletrólise da água, às suas tecnologias e à sua história. Aplicações e o estado da arte da tecnologia do hidrogénio e do gás de síntese. Refere também a produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do gás de síntese, nomeadamente a produção de metanol e as suas aplicações. Por fim, refere o projeto associado a este trabalho, as suas características e uma pequena revisão de patentes relacionadas com a tecnologia.
- CAPÍTULO 3: TRABALHO EXPERIMENTAL: Refere os reagentes, materiais e equipamentos utilizados, o procedimento experimental e a metodologia para o uso do analisador de gases utilizado.
- CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO: Refere uma pequena abordagem experimental ao trabalho, a recolha dos resultados experimentais obtidos no Laboratório de Tecnologia Química do ISEL e o tratamento e discussão dos referidos resultados.
- CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS: Refere as conclusões finais obtidas nas várias etapas do trabalho de investigação e as perspetivas de trabalho futuras.

Trabalhos publicados

Os trabalhos enumerados de seguida referem-se a trabalhos sujeitos a arbitragem internacional.

1. No mês de setembro de 2014, o trabalho com o título *Production of renewable synthetic fuels from electricity using ELECTROFUEL[®] concept* foi apresentado (oralmente), numa arbitragem internacional, na 12th *International Chemical and Biological Engineering Conference (Chempor)*, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no Porto, Portugal:

- Gomes, J., Guerra, L., Puna, J., Rodrigues, J., “Production of Renewable Synthetic Fuels from Electricity using ELECTROFUEL[®] concept”, 12th International Chemical and Biological Engineering Conference, ChemPor2014, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto (Portugal).
- 2. No mês de outubro de 2014, o trabalho com o título *Production of renewable synthetic fuels from electricity using ELECTROFUEL[®] concept* foi apresentado oralmente e em poster, numa arbitragem internacional, pelo autor deste trabalho no Centro Espacial Kennedy, numa organização da *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*, Flórida, Estados Unidos da América:
 - Guerra, L., Gomes, J., Puna, J., Rodrigues, J., “Production of Renewable Synthetic Fuels from Electricity using ELECTROFUEL[®] concept”, 2014 International Workshop on Environment and Alternative Energy, NASA, Kennedy Space Center, Flórida (Estados Unidos da América).
- 3. No mês de novembro de 2014, o trabalho com o título *Produção de combustíveis sintéticos renováveis a partir de eletricidade, utilizando o conceito ELECTROFUEL[®]* foi apresentado (oralmente), numa arbitragem internacional, pelo autor deste trabalho no *XX Encontro Luso-Galego de Química*, na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, no Porto, Portugal:
 - Guerra, L., Gomes, J., Puna, J., Rodrigues, J., “Produção de combustíveis sintéticos renováveis a partir de eletricidade, utilizando o conceito ELECTROFUEL[®]”, XX Encontro Luso-Galego de Química, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Porto (Portugal).
- 4. No mês de dezembro de 2014, foi submetido um artigo científico com arbitragem, com o título *Production of synthetic gas from water electrolysis using graphite electrodes*, à revista científica internacional *Energy*.

Motivação pessoal

No momento de escolha do Trabalho Final de Mestrado tinha como pensamento a seleção de um trabalho que fosse, dentro do possível, algo inovador e que me fizesse sentir desafiado ao realiza-lo. Sem qualquer hesitação escolhi o presente trabalho, essencialmente devido ao constante desafio que este me poderia proporcionar. E proporcionou. Aliando o meu gosto especial pelos trabalhos ligados à escala piloto e industrial e o meu gosto especial pela tecnologia do hidrogénio, tudo ingredientes favoráveis à escolha deste trabalho. No entanto, o presente trabalho não me permitiu ainda atingir escalas de maior dimensão. Inequivocamente, identifico-me com todo este projeto.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Enquadramento energético

Existem diversas formas de energia, as quais se encontram englobadas em dois tipos: energia não renovável e energia renovável. Esta classificação tem por base o tempo de vida humano, ou seja, uma fonte de energia é considerada não renovável se for necessário um longo tempo para se tornar disponível. No fundo, são formas de energia que não são recuperadas rapidamente, numa escala de tempo de vida humana, tornando-se cada vez mais escassas no decorrer dos anos (*Puna, 2014*).

Por outro lado, energia renovável é aquela que provém de processos naturais que mais depressa são restabelecidos do que consumidos (*IEA, 2014*).

Assim, é possível o enquadramento das diversas formas de energia do seguinte modo (*Puna, 2014*):

- **Energia não renovável:** petróleo, carvão, gás natural, nuclear;
- **Energia renovável:** solar, eólica, hídrica, geotérmica, biomassa.

As diversas formas de energia podem ainda ser classificadas como energia primária, energia secundária e energia final. A primeira, também conhecida como fonte de energia natural, é, como o nome indica, a fonte de energia que existe na natureza, e que permite a produção de formas de energia secundária. Por conseguinte, energia final é aquela que provém da chamada energia secundária. Assim, as diversas formas de energia enquadram-se do seguinte modo (*Puna, 2014*):

- **Energia primária:** petróleo, carvão, gás natural, nuclear, solar, eólica, hídrica, geotérmica;
- **Energia secundária:** produtos petrolíferos (como o gás de petróleo liquefeito – *GPL*, gasolina, queroseno, gasóleo, fuelóleo, coque);
- **Energia final:** eletricidade, calor, entre outros.

Ao longo da história mundial, as necessidades energéticas têm vindo a aumentar, nomeadamente a partir do fim da chamada Revolução Industrial, mais concretamente no início do século XIX (Atabani et. al., 2012).

Mais recentemente, ao longo das últimas décadas, tem-se assistido a um aumento considerável do consumo de fontes de energia primária. Fontes energéticas, como as renováveis, têm sido cada vez mais consumidas ao longo dos anos. No entanto, as fontes renováveis continuam a ser uma grande minoria do consumo energético a nível mundial (BP Statistical Review of World Energy, 2014).

A **Figura 2.1.1.** ilustra este crescimento no consumo de energia primária, comparando fontes de energia como o carvão, renováveis, hidroelétrica, nuclear, gás natural e petróleo, ao longo dos últimos 25 anos.

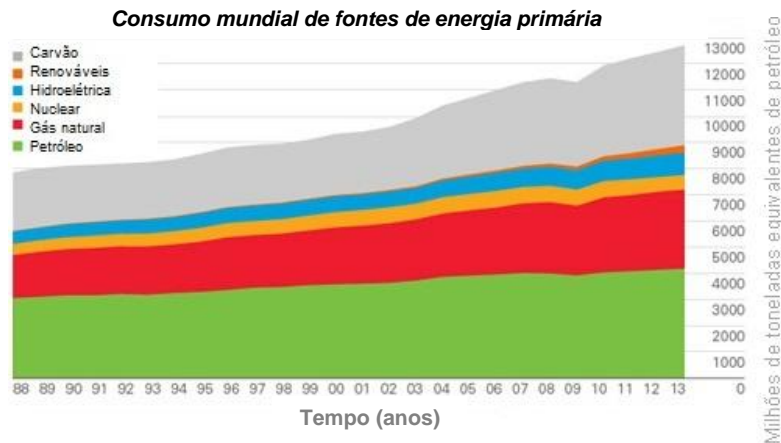


Figura 2.1.1. Consumo mundial das principais fontes de energia primária nos últimos 25 anos, em milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP) (Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2014)

A **Figura 2.1.2.** permite compreender as regiões que mais consumiram energia primária (*per capita*) no ano 2013. Assim, Canadá, Estados Unidos da América (*EUA*), Arábia Saudita e Noruega são os países que apresentam maior consumo de energia primária *per capita*, em 2013.



Figura 2.1.2. Consumo mundial *per capita* de energia primária em 2013
(Adaptado de *BP Statistical Review of World Energy, 2014*)

O petróleo, nas diversas regiões do globo, é a fonte de energia primária mais utilizada, com exceção da Europa e da Ásia Pacífica, sendo apenas ultrapassado pelo gás natural e carvão, respetivamente. O maior consumo destas fontes, em detrimento do petróleo, deve-se à tentativa de redução da dependência de petróleo recorrendo a fontes de energia, como o gás natural, que também são menos prejudiciais para o ambiente. No caso específico da Ásia Pacífica, o maior consumo de carvão deve-se à maior exploração de minas existentes nos seus territórios (*BP Statistical Review of World Energy, 2014*).

A esmagadora maioria das fontes de energia primária do Médio Oriente são o petróleo e o gás natural. Este elevado consumo deve-se ao fato de ser no Médio Oriente onde se situam as maiores reservas mundiais de gás natural e petróleo, pelo que estão a ser largamente exploradas pelos seus governos (*BP Statistical Review of World Energy, 2014*).

A Europa tem sido a principal motivadora da inclusão e crescimento das energias renováveis no panorama mundial, apesar de apenas representar cerca de 3 % do consumo de energia primária na região (*BP Statistical Review of World Energy, 2014*).

A **Figura 2.1.3.** representa o consumo da energia primária nas diversas regiões do globo no ano 2013, em percentagem.

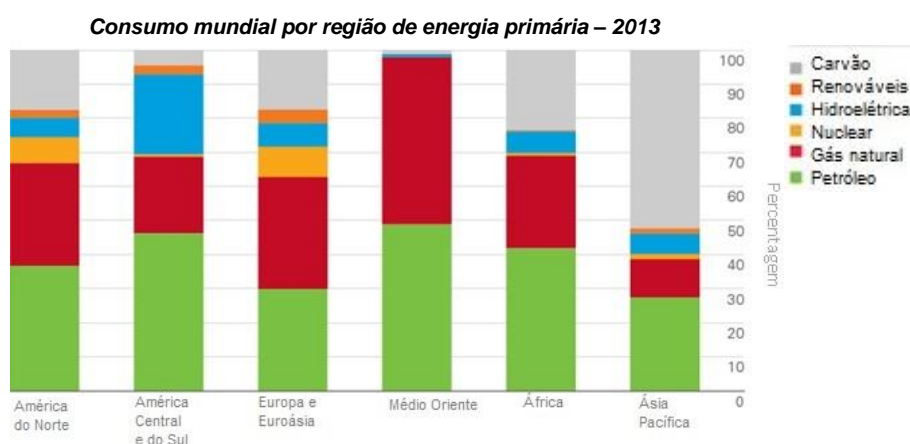


Figura 2.1.3. Consumo mundial por região das principais fontes de energia primária em 2013
(Adaptado de *BP Statistical Review of World Energy, 2014*)

O consumo de energia primária na Europa sofreu um decréscimo, entre 2006 e 2011. Esse decréscimo registou valores de cerca de 1,6 milhões de *TEP* em 2011. Deste modo, verificou-se um consumo em 2011 aproximadamente igual ao consumo em 1990 e 7 % abaixo do que em 2006. Este decréscimo está diretamente relacionado com a diminuição da dependência energética registada desde 2005 (*Eurostat, 2014*).

O comportamento do consumo da energia primária na União Europeia encontra-se ilustrado na **Figura 2.1.4.**, bem como o de Portugal.

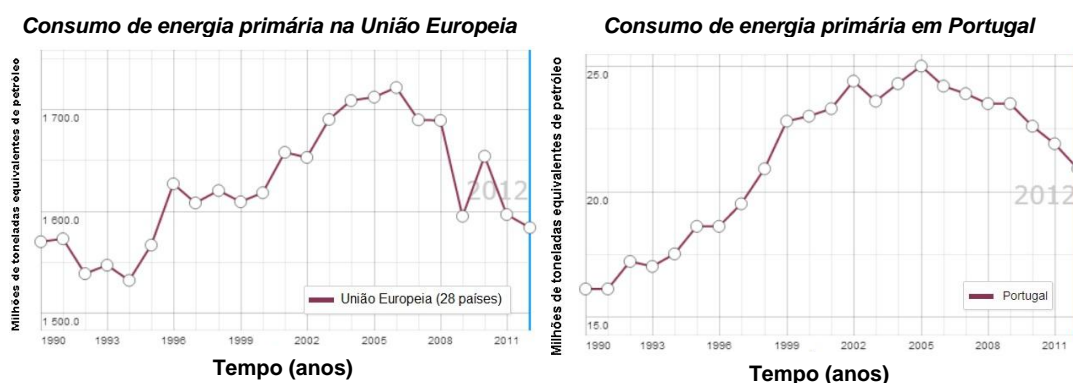


Figura 2.1.4. Consumo de energia primária na União Europeia e em Portugal, de 1990 até 2012
(Adaptado de *Eurostat, 2014*)

Em Portugal, assim como na restante União Europeia, o consumo de petróleo a partir de 2005 tem vindo a diminuir. Esta diminuição deve-se à maior aposta em energias alternativas, como o gás natural e as energias renováveis. No entanto, a escalada mais acentuada do preço do petróleo verificada desde 2005 também é uma razão pela diminuição do seu consumo em Portugal, bem como a redução da dependência energética. Prevê-se que o preço do petróleo continuará a subir e nem a descoberta de novas jazidas evitarão a sua substituição por energias alternativas (DGEG, 2014, OPEC, 2014 e BP Statistical Review of World Energy, 2014).

A **Figura 2.1.5.** ilustra a evolução do consumo das diversas fontes de energia primária em Portugal ao longo dos últimos anos, enquanto que a **Figura 2.1.6.** representa a evolução do preço do petróleo ao longo dos últimos anos.

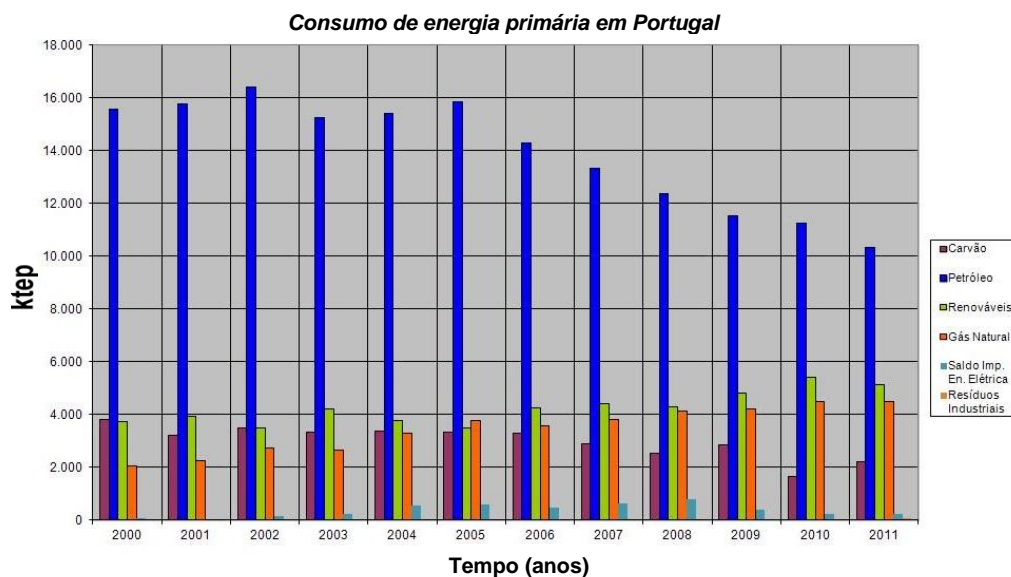


Figura 2.1.5. Consumo das principais fontes de energia primária em Portugal, do ano 2000 até ao ano 2011 (Adaptado de DGEG, 2014)



Figura 2.1.6. Evolução do preço do petróleo no mercado internacional, de 2001 até à atualidade (dezembro de 2014) (Adaptado de OPEC, 2014)

Não é apenas no panorama português que se verifica um aumento do consumo de energias renováveis (como energia primária), a nível mundial esse aumento é evidente, pelas mesmas razões indicadas anteriormente. A **Figura 2.1.7.** ilustra a evolução ao longo dos anos do consumo de energias renovável nas diversas regiões do Mundo.

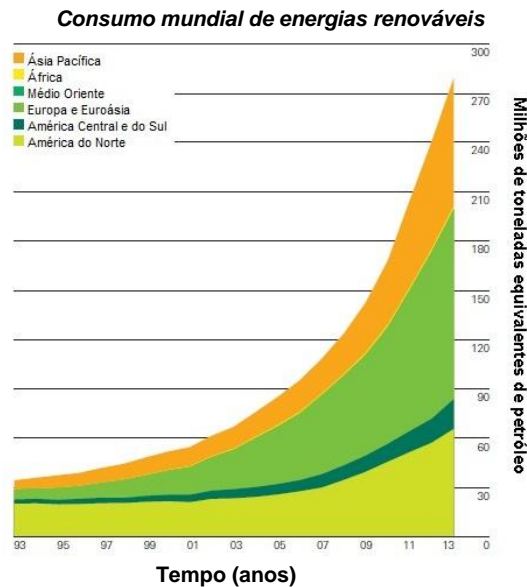


Figura 2.1.7. Consumo de energias renováveis no Mundo, até 2013
(Adaptado de *BP Statistical Review of World Energy, 2014*)

Regressando ao panorama português, o consumo de energias renováveis representa cerca de 20 % do consumo de energia primária, e desses, mais de metade está associada à biomassa. A energia eólica é a segunda maior forma de energia, com 20 % das energias renováveis, enquanto que a energia solar representa apenas uma parcela dos 5 % destinado às outras fontes renováveis (DGEG, 2014).

A **Figura 2.1.8.** representa o contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária no ano 2012, em Portugal.

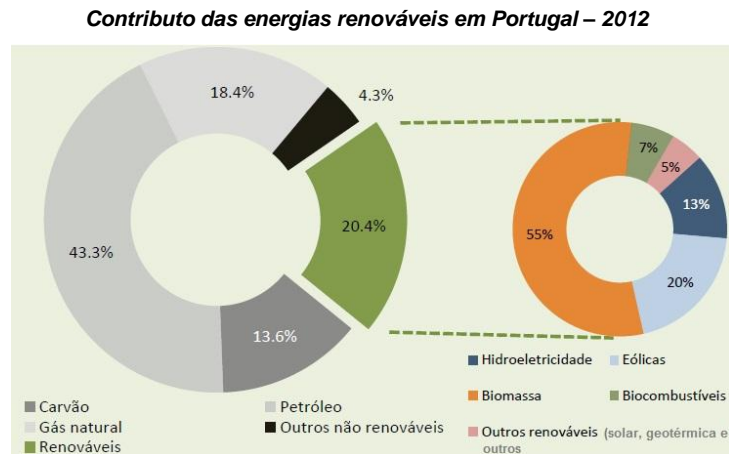


Figura 2.1.8. Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2012, em Portugal (Adaptado de *DGEG, 2014*)

Após esta análise estatística, porquê alternativas ao petróleo? Porque não consumir incessantemente produtos derivados do petróleo ou de outras fontes não renováveis?

O **desenvolvimento sustentável** está a ser fortemente ameaçado pelas alterações climáticas. A principal causa desta ameaça é o crescente aumento da concentração de determinados gases emitidos, pela mão humana, com efeito de estufa (*Borrego et. al., 2009*).

Segundo o Protocolo de Quioto, os primeiros gases identificados como sendo causadores do aumento do efeito de estufa são: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O). No entanto, atualmente, este protocolo já conta com mais gases com efeito de estufa (*GEE*), tais como os compostos halogenados, mais especificamente, os hidrofluorcarbonos (*HFC*), os perfluorcarbonos (*PFC*) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6), este último sendo o gás com maior potencial de aquecimento global (*Borrego et. al., 2009*).

Inequivocamente, o dióxido de carbono está a aumentar exponencialmente na atmosfera, atingindo novos valores históricos e contribuindo cada vez mais para o aquecimento global. Como reduzi-lo? A descarbonização do *mix* energético é, neste âmbito, crucial para as gerações futuras (*Borrego et. al., 2009*).

A **Figura 2.1.9.** ilustra as alterações de temperatura da superfície terrestre desde o início do século XX até ao ano 2012. É possível observar que em grande parte do globo terrestre a temperatura subiu, em média, 0,4 a 1,25 °C nos 110 anos referidos.

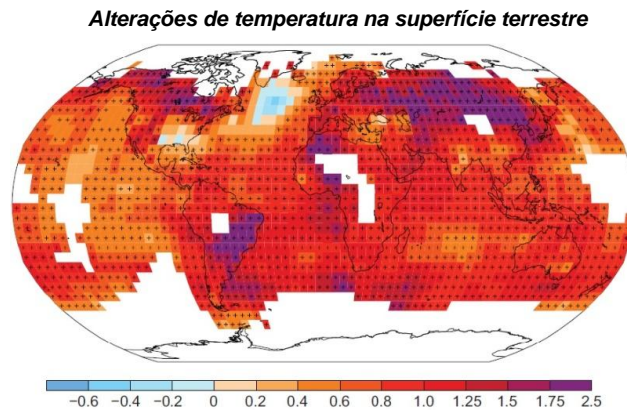


Figura 2.1.9. Alterações de temperatura observadas na superfície terrestre entre o início do século XX e o ano 2012
(Stocker et. al., 2013)

Segundo um estudo desenvolvido pela *World Health Organization*, mais de 160 mil pessoas morreram por ano como consequência das alterações climáticas. Outro estudo publicado na *Nature* revela que o aquecimento global levou à extinção de cerca de um milhão de espécies terrestres (EWEA, 2013).

Não são apenas as alterações climáticas a consequência do aumento dos GEE. O nível das águas do mar tem subido entre 10 e 20 cm nos últimos 100 anos, os desastres naturais têm vindo a aumentar desde 1960 e muitos outros fatores são causados pelo aumento dos GEE (EWEA, 2013).

Por todas as razões mencionadas acima, é preciso intervir na sociedade de modo a permitir a redução da emissão dos GEE.

Assim, com o objetivo de reduzir em 50 % as emissões de dióxido de carbono até 2050, o *Blue Map Scenario* da IEA/OECD (*International Energy Agency/Organization for Economic Co-operation and Development*) avaliou os custos das várias tecnologias que o permitam alcançar, recorrendo às *Low Carbon Technologies*. Assim, torna-se possível a redução da dependência dos combustíveis fósseis e da poluição atmosférica (IEA, 2010).

Mais ambicioso é o objetivo da Comissão Europeia, que pretende reduzir 80 % das emissões de GEE até 2050, considerando que, a longo prazo, a descarbonização terá um custo inferior ao das políticas atuais (*European Commission, 2011 e Energy Roadmap 2050, 2012*).

Este nível de redução de emissões enquadra-se na visão subjacente do Roteiro Nacional de Baixo Carbono, que visa a redução de emissões de *GEE* em 80 % em 2050 (*Agência Portuguesa do Ambiente, 2012*).

No panorama nacional, a preocupação na redução dos *GEE* tem vindo a ganhar mais importância ao longo dos últimos anos. Essa redução teve início no ano 2005, tendo vindo sempre a diminuir até 2012, tal como se demonstra na **Figura 2.1.10**. A redução do consumo de petróleo, o aumento do preço do mesmo e o aumento do consumo de energias alternativas ao petróleo, foram responsáveis por esta redução da emissão de *GEE* (*Eurostat, 2014*).

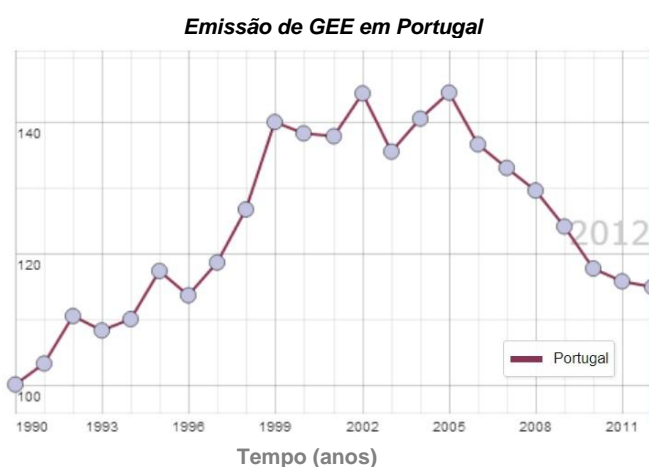


Figura 2.1.10. Emissão de *GEE* em Portugal – ano de base: 1990 (Adaptado de *Eurostat, 2014*)

Para um país como Portugal, que não dispõe de recursos fósseis conhecidos, é essencial o papel das **energias renováveis** para promover a diversificação do *mix* energético e contribuir para o aumento da sustentabilidade (*PNAER, 2009*).

Segundo a IEA e o PNAER (*Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis*), o papel das energias renováveis tenderá a aumentar significativamente ao longo das próximas décadas (prevê-se um aumento de cerca de 11 % em 2020, comparativamente a 2008), com um largo contributo para o setor dos transportes, aquecimento e arrefecimento, e produção de energia (IEA, 2014 e ADENE, 2014).

Assim, em 2020 prevê-se um aumento que irá representar 55 % de FER (Fontes de Energia Renovável) em eletricidade, cerca de 35 % em aquecimento e arrefecimento, e 10 % em transportes, crescendo no total cerca de 11 % de 2005 até 2020. A **Figura 2.1.11.** representa a previsão do consumo total de energia final em 2020, comparativamente a 2008, na União Europeia, bem como a previsão do consumo de energia proveniente de FER nos diferentes setores em Portugal em 2020, comparativamente a 2005 (Matos et. al., 2009).

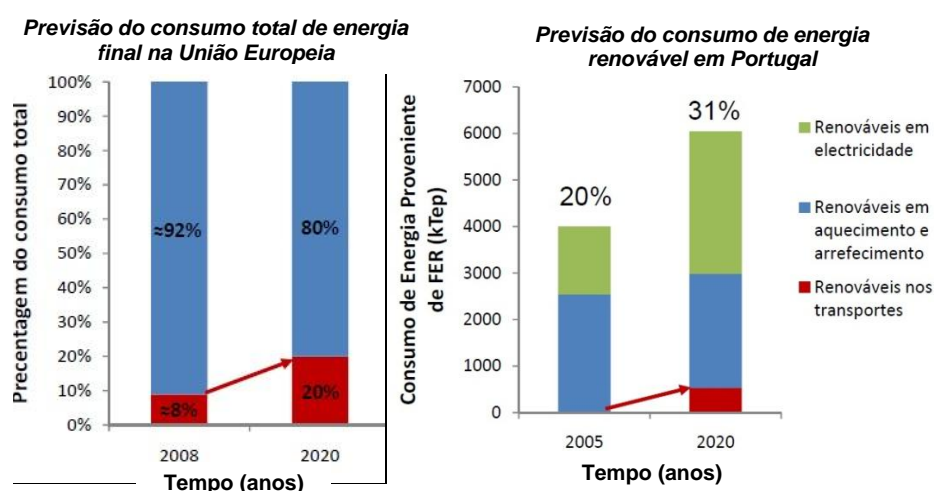


Figura 2.1.11. Previsão do consumo total de energia final (em percentagem) em 2020, na União Europeia, bem como do consumo de energia proveniente de FER em 2020, nos diferentes setores em Portugal

(Adaptado de Matos et. al., 2009)

Apesar de, ao contrário das fontes convencionais, como o petróleo, carvão e gás natural, que existem apenas em certas partes do globo, as FER serem abundantes e de se encontrarem espalhadas pelo globo, em alguns países apenas está disponível uma fonte renovável, enquanto que outros dispõem de uma grande diversidade de fontes renováveis (IEA, 2014).

Torna-se, assim, importante conhecer como se tira vantagem destas energias renováveis. Nos últimos anos tem-se dado bastante importância ao desenvolvimento de tecnologias que promovam a energia solar e a energia eólica, e prevê-se que assim continue ao longo da próxima década. Por este motivo, em seguida, desenvolve-se sobre os dois tipos de energia renovável referidos (*República Portuguesa, 2009*).

Energia Solar:

A atmosfera terrestre é bombardeada com cerca de $1,5 \times 10^{18}$ kWh/ano de energia libertada pelo Sol. Esta energia corresponde a cerca de 10 mil vezes o consumo mundial de energia anual. O problema é que esta energia encontra-se demasiado dispersa para tornar possível a sua captação total, sendo necessário recorrer a grandes superfícies de captação para que esta seja significativa (DGEG, 2014).

Países como Portugal, Espanha, Itália e Grécia têm maior potencial de exploração solar fotovoltaico do que os restantes países europeus (DGEG, 2010).

A energia solar é uma fonte de energia renovável que se torna bastante útil, essencialmente devido à sua disponibilidade geográfica, em locais onde outras fontes de energia são escassas ou mesmo inexistentes (DGEG, 2014).

Onde pode ser utilizada a energia solar? Desde a iluminação de edifícios até ao aquecimento de água de piscinas, águas domésticas, industriais e agropecuárias, e passando pela produção de vapor de processo ou **geração de eletricidade**, são inúmeras as possíveis utilizações desta fonte de energia renovável (DGEG, 2014).

Países como Espanha (Barcelona), Alemanha e China, desenvolveram regulamentos municipais ou incentivos que exigiam/incentivavam a instalação de sistemas solares para o consumo doméstico de água quente (DGEG, 2014).

A **Figura 2.1.12.** ilustra uma previsão da DGEG relativamente à capacidade solar instalada em 2020 em Portugal. Prevê-se um aumento de cerca de 10 vezes relativamente a 2010.

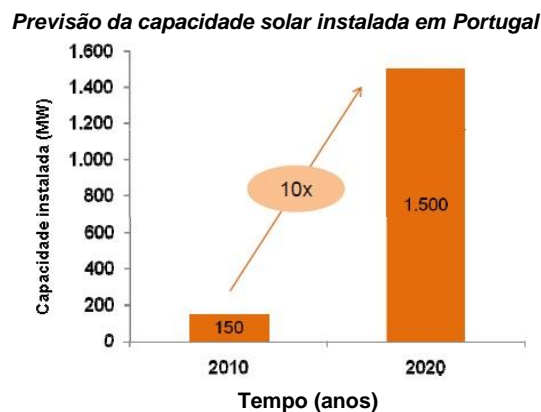


Figura 2.1.12. Previsão da capacidade solar instalada em Portugal (Adaptado de DGEG, 2010)

Energia Eólica:

O vento é uma fonte de energia renovável muito utilizada por todo o Mundo. O vento é usado num processo que permite a produção de energia mecânica ou energia elétrica. Este processo utiliza as chamadas turbinas eólicas, que convertem energia cinética do vento em energia mecânica. A partir desta energia é possível moer grão, bombear água, alimentar um gerador de energia elétrica, entre outros. A energia elétrica produzida pode ser introduzida na rede elétrica e distribuída ao consumidor (DGEG, 2014).

A primeira utilização conhecida de energia eólica remonta há 5 mil anos, em bombagem de água na China. Em Portugal é frequente a existência de ruínas de moinhos para bombagem de água para rega provocadas pelo inevitável progresso tecnológico (DGEG, 2014).

Normalmente, as turbinas eólicas encontram-se agrupadas em locais, designados Parques Eólicos, onde as condições do vento são favoráveis. Esses locais têm de ser ventosos, e as turbinas instaladas em torres muito altas. Tipicamente, em Portugal apenas nas zonas montanhosas é rentável a instalação de Parques Eólicos. No entanto, existem exceções onde o vento atinge velocidades suficientemente elevadas, como por exemplo, na Vila do Bispo, no Algarve (DGEG, 2014).

A energia eólica é uma fonte de energia limpa, isto é, não produz GEE nem outros tipos de poluição, tendo um papel importante como uma alternativa aos combustíveis fósseis. No entanto, a produção deste tipo de energia deve ser acompanhada com medidas preventivas no que respeita ao consumo dessa energia através do aumento da eficiência energética e utilização de energia de forma responsável (DGEG, 2014).

Como qualquer outra fonte de energia, a energia eólica apresenta alguns impactes ambientais. O ruído provocado pela deslocação das pás das turbinas e o impacte visual na paisagem são os principais impactes ambientais desta forma de produção de energia. No entanto, estes fatores não afetam a população, uma vez que são zonas muito ventosas, tornando estes locais desabitados. Segundo diversos estudos realizados, a maioria das aves migratórias evitam a colisão com as turbinas. No entanto, milhares de aves migratórias acabam por embater nas turbinas todos os anos (DGEG, 2014).

Apesar do já mencionado, a energia eólica apresenta como principal desvantagem a intermitência da sua utilização, pois nem sempre o vento sopra quando é necessário produzir energia, não sendo possível o armazenamento de energia em baterias pois seria muito dispendioso (DGEG, 2014).

Para além da energia solar e energia eólica, outras FER como a energia das ondas, geotérmica, biogás, biomassa e biocombustíveis estão progressivamente a serem utilizadas na atualidade e prevê-se uma melhor exploração das tecnologias no futuro (República Portuguesa, 2009).

2.2. Eletrólise da água

De um modo simplista, a eletrólise da água utiliza corrente elétrica que atravessa dois eletrodos, permitindo a dissociação da água em oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2). Assim, a conversão de energia elétrica em energia química sob a forma de hidrogênio altamente puro torna-se essencial (Holladay et. al., 2009).

2.2.1. Tecnologias atuais da eletrólise da água

Atualmente, as três principais tecnologias para realizar a eletrólise da água são: eletrólise alcalina, eletrólise PEM (*Proton Exchange Membrane*) e eletrólise SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cells*).

Eletrólise alcalina da água:

Tipicamente, um eletrolisador alcalino é composto por eletrodos, uma membrana microporosa e um eletrólito alcalino, normalmente hidróxido de sódio ($NaOH$) ou hidróxido de potássio (KOH) (Holladay et. al., 2009).

Em termos termodinâmicos, as reações que ocorrem no ânodo ((2.1)) e no cátodo ((2.2)), para a produção de oxigênio e hidrogênio, respetivamente, levam à reação global de dissociação da água ((2.3)) (Holladay et. al., 2009).



A **Figura 2.2.1.** ilustra um esquema representativo de uma eletrólise alcalina da água.

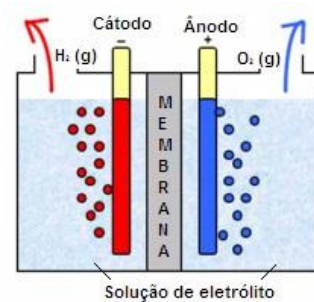


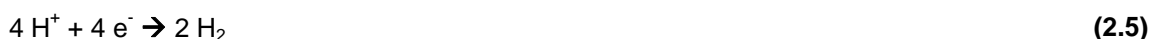
Figura 2.2.1. Esquema representativo de uma eletrólise alcalina da água (Adaptado de *Pilha Alcalina Recarregável*)

Yuvaraj e Santhanaraj desenvolveram, em 2013, um estudo na produção de hidrogénio a partir da eletrólise alcalina da água, utilizando diversos tipos de elétrodos, entre os quais, aço inoxidável 316, grafite e carbono. Foram estudados diversos parâmetros, desde a concentração do eletrólito, até à temperatura e tensão aplicada. Verificou-se que, dos elétrodos estudados, aqueles que permitem uma maior produção de hidrogénio são os elétrodos de grafite. Verifica-se também que com o aumento da concentração do eletrólito, a produção de hidrogénio aumenta até à sua estabilização. Contrariamente, o desgaste dos elétrodos de grafite diminui com o aumento da concentração do eletrólito. O aumento da temperatura e da tensão aplicada leva a um aumento da produção de hidrogénio. Por fim, verificou-se que, ao longo do tempo, a produção de hidrogénio sofre um aumento nos primeiros 10 min, seguido de um decréscimo até à sua estabilização.

Eletrólise PEM:

Neste tipo de eletrólise, a água (com o eletrólito tipicamente usado na eletrólise alcalina) é introduzida no ânodo, onde ocorre a sua dissociação em protões e oxigénio. Seguidamente, os protões atravessam a membrana até ao cátodo, onde são combinados, ocorrendo a formação de hidrogénio. O oxigénio não atravessa a membrana, permitindo assim uma separação eficaz dos gases (*Holladay et. al., 2009*).

Em termos termodinâmicos, as reações que ocorrem no ânodo ((2.4)) e no cátodo ((2.5)), para a produção de oxigénio e hidrogénio, respetivamente, levam à reação global de dissociação da água ((2.3)) (*Holladay et. al., 2009*).



A **Figura 2.2.2.** ilustra um esquema representativo de uma eletrólise *PEM*.

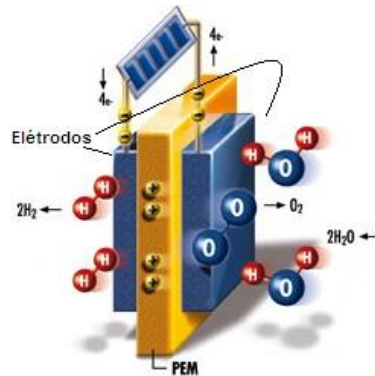


Figura 2.2.2. Esquema representativo de uma eletrólise *PEM* (Adaptado de *Terran Cell Inc.*)

Eletrólise SOEC:

O eletrolisador usado é constituído por um eletrólito normalmente de cerâmica, evitando assim os problemas na distribuição do eletrólito. Parte da energia elétrica necessária para a dissociação da água é substituída por energia térmica. Assim, além dos custos associados ao eletrólito, ainda é requerida uma fonte de calor (*Holladay et. al., 2009*).

Em termos termodinâmicos, as reações que ocorrem no ânodo ((2.6)) e no cátodo ((2.7)), para a produção de oxigênio e hidrogênio, respetivamente, levam à reação global de dissociação da água ((2.3)) (*Zeng & Zhang, 2010 e Laguna-Bercero, 2012*).



A **Figura 2.2.3.** ilustra um esquema representativo de uma eletrólise *SOEC*.

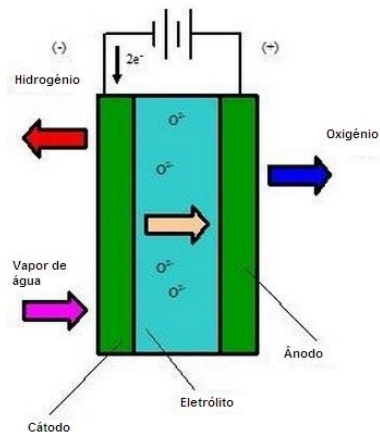


Figura 2.2.3. Esquema representativo de uma eletrólise *SOEC* (Adaptado de *SolidCell Inc.*)

Como todas as tecnologias, as referidas anteriormente apresentam vantagens e inconvenientes de umas em relação às outras. Assim, na **Tabela 2.2.1.** encontram-se as vantagens e os inconvenientes do uso das diversas tecnologias de eletrólise da água.

Tabela 2.2.1. Vantagens e inconvenientes das tecnologias atuais para eletrólise da água (*Rodrigues, 2013, b*)

Tecnologia	Vantagens	Inconvenientes
Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> - Durabilidade elevada - Sem uso de metais nobres como elétrodos - Pressurizável 	<ul style="list-style-type: none"> - Densidades de corrente baixas - Eletrólito corrosivo
PEM	<ul style="list-style-type: none"> - Densidades de corrente elevadas - Pressurizável - Hidrogênio altamente puro - Configuração simples 	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de metais nobres como elétrodos - Custo de investimento elevado - Durabilidade baixa - Eletrólito corrosivo
SOEC	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiência - Sem uso de metais nobres como elétrodos - Densidades de corrente elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> - Ainda se encontra na fase de <i>I&D</i> (Investigação & Desenvolvimento) - Complexa gestão do calor - Durabilidade desconhecida

2.2.2. Resenha histórica da eletrólise da água

O processo de eletrólise da água é conhecido há cerca de 200 anos. Existem diversos marcos históricos referentes à eletrólise da água, desde a descoberta do fenómeno de dissociação da água em hidrogénio e oxigénio, até às várias técnicas industriais para maximizar a produção de hidrogénio. Os principais marcos encontram-se na **Tabela 2.2.2.** (Zeng & Zhang, 2010).

Tabela 2.2.2. Evolução histórica do processo de eletrólise da água (Zeng & Zhang, 2010)

Ano	Marco histórico
1800	Descoberta da dissociação eletrolítica da água (por Nicholson and Carlisle)
1920-1929	Diversos módulos de 100 MW foram construídos por todo o Mundo
1948	Construído primeiro eletrolisador pressurizável (por Zdansky e Lonza)
1966	Construído primeiro eletrolisador PEM (pela General Electric)
1970-1979	Construída primeira eletrólise SOEC

Genericamente é possível classificar o desenvolvimento desta tecnologia em quatro passos (Zeng & Zhang, 2010 e Laguna-Bercero, 2012):

- **1800-1929:** Descoberta e reconhecimento do processo de eletrólise da água. Os gases produzidos pela eletrólise da água foram finalmente identificados como sendo hidrogénio e oxigénio.

- **1929-1979:** A chamada era de *ouro* para a tecnologia. Maturação e industrialização da mesma para produção de hidrogénio, usado como matéria-prima na produção de amoníaco (NH₃).

No caso português, a produção de amoníaco com hidrogénio proveniente da eletrólise da água teve início na década de 50, nas instalações industriais de Alferrarede e de Estarreja, sendo posteriormente desativadas devido aos elevados custos da energia elétrica.

A nível mundial, a necessidade de hidrogénio para produção de amoníaco era uma realidade. No entanto, à medida que a tecnologia do hidrogénio se tornou largamente aplicável na indústria, a tecnologia da eletrólise da água tornou-se gradualmente dispensável, devido ao recurso a outras formas de produção de hidrogénio em larga escala e a custos reduzidos, tais como a gaseificação do carvão e o *reforming* do gás natural.

Com isto, o cessar do progresso da tecnologia da eletrólise da água tornou-se inevitável. Contudo, com a chegada da década de 70, teve lugar a chamada *crise do petróleo*, provocando um novo interesse pela eletrólise da água, e o hidrogénio sendo apontado como o futuro canalizador energético.

- **1970-presente:** Devido à pressão ambiental e ao receio da escassez energética, foram desenvolvidas sistemáticas inovações para promover a eficiência do processo de eletrólise da água.

Os avanços na exploração espacial levaram ao desenvolvimento da tecnologia da eletrólise por *PEM*, e a necessidade por parte das forças militares levaram ao desenvolvimento do processo de eletrólise da água pressurizado para aplicações em submarinos.

- **Presente:** Crescente desenvolvimento da inclusão de energias renováveis no processo de eletrólise da água para armazenamento e distribuição de energia em comunidades de remoto acesso, permitindo tornar o processo economicamente competitivo.

2.2.3. A tecnologia do hidrogénio

A eletrólise da água é um dos métodos mais simples de produção de hidrogénio, e uma das tecnologias mais promissoras para produzir hidrogénio em larga escala. No entanto, o seu elevado custo de produção leva à pouca utilização em larga escala, excetuando países onde a eletricidade é muito barata, como é o caso do Paraguai, Argentina e Rússia. Portugal é dos países cujo custo de eletricidade se encontra acima da média mundial, uma lista liderada pela Itália, que representa o país onde a eletricidade é mais cara (*Stojic et. al., 2003*).

O hidrogénio que provém da utilização de fontes renováveis (chamada de tecnologia verde) é uma solução para a mobilidade e fornecimento de energia em áreas remotas. Têm sido desenvolvidos diversos projetos de demonstração da autonomia dos sistemas de energia recorrendo a fontes renováveis e ao hidrogénio como vetor de armazenamento. Um desses projetos foi desenvolvido por *Agbossou* e sua equipa, em 2001, e consistiu num sistema de alimentação de estações de comunicação remota. O sistema é baseado na produção de hidrogénio, por eletrólise da água, com geração de eletricidade proveniente de uma turbina de 10 kW e de um sistema fotovoltaico de 1 kW. Quando existe excesso de energia elétrica produzida por estas fontes renováveis, esta é utilizada na produção de hidrogénio. O hidrogénio é então armazenado em tanques pressurizados a 10 bar.

Quando a geração de energia proveniente destas formas de energia renovável não for suficiente, esta é regenerada a partir do hidrogénio armazenado, por meio de um eletrolisador *PEM* de 5 kW (*Agbossou et. al., 2001*).

O projeto foi capaz de demonstrar que, através do uso desta turbina ou do sistema fotovoltaico, é possível gerar energia elétrica suficiente para produção de hidrogénio. É importante referir que este projeto foi desenvolvido no *Hydrogen Research Institute (HRI)*, no Canadá, e cuja turbina se encontrava a 30 m de altitude. A geração de eletricidade iniciou com ventos a atingir os $3,4 \text{ ms}^{-1}$, até um máximo de $13,0 \text{ ms}^{-1}$ (*Agbossou et. al., 2001*).

Um projeto mais recente, desenvolvido por *Degiorgis* e sua equipa, em 2007, teve como objetivo a criação de uma unidade industrial baseada no hidrogénio como combustível. O hidrogénio é produzido por eletrólise da água, utilizando como fonte de energia uma mistura de um sistema fotovoltaico e um sistema hidroelétrico.

A unidade industrial foi construída numa pequena e remota aldeia em Itália, devido à abundância de água disponível nos glaciares e montanhas. Por este motivo, a produção de hidrogénio pode tornar-se uma boa escolha a nível económico, e este poderá criar uma boa competitividade local em termos de custo, comparativamente ao petróleo e gás natural. De modo a garantir um teste em situações reais, utilizou-se este hidrogénio para alimentar um veículo e para o aquecimento de três edifícios (*Degiorgis et. al., 2007*).

Foi construído o protótipo de um eletrolisador *PEM* de alta pressão para a produção de hidrogénio. Apesar de, em termos do setor automóvel, ser interessante o seu uso devido à possibilidade de poupança energética e redução nos custos de investimento, chegou-se à conclusão que seria necessário otimizar e desenvolver protótipos com materiais mais duradouros para que esta solução seja proveitosa (*Degiorgis et. al., 2007*).

O conhecimento da tecnologia de produção de hidrogénio, através da eletrólise alcalina da água, ainda requer um maior esforço de *I&D* para a sua melhoria. Uma das áreas de maior estudo tem sido a redução do consumo de energia elétrica, permitindo assim um aumento da eficiência do processo (*Zeng & Zhang, 2010*).

Muitos avanços tecnológicos são necessários no que respeita à minimização das perdas associadas às diversas resistências do processo, tais como a resistência provocada pelas bolhas de gás formadas, resistência elétrica no circuito, resistência iónica provocada pela solução de eletrólito e energia de ativação (E_A) da reação que ocorre na superfície dos elétrodos (*Zeng & Zhang, 2010*).

Assim, é claramente essencial desenvolver estratégias para o melhoramento da eficiência energética do processo de eletrólise da água, que passam por compreender estas resistências associadas ao processo, de modo a minimizá-las (*Zeng & Zhang, 2010*).

Resistência nos elétrodos:

A crescente evolução do estudo dos elétrodos, da sua natureza e pré-tratamento da sua superfície, tem permitido a redução da tensão superficial da célula. A natureza dos elétrodos também se encontra diretamente relacionada com a E_A , e diversos estudos foram desenvolvidos de modo a permitir a sua minimização (*Zeng & Zhang, 2010*).

A seleção da natureza do material dos elétrodos tem contribuído para reduzir significativamente a sua resistência à reação eletroquímica. Esta seleção tem por base um balanço entre a resistência à corrosão, a elevada condutividade, elevado efeito catalítico e baixos custos. O aço inoxidável é o material mais barato; contudo, este aço não resiste a elevadas concentrações de eletrólito, devido à sua elevada alcalinidade. Outros materiais como o chumbo (*Pb*) e metais nobres, ou não são resistentes à alcalinidade ou apresentam custos bastante elevados. Apesar destas contradições, o níquel (*Ni*) tem sido apontado como o material que melhor resiste à alcalinidade, quando comparado com outros metais de transição, apresentando elevadas produções de hidrogénio (*Zeng & Zhang, 2010*).

Resistência elétrica:

É a resistência elétrica que está diretamente relacionada com a geração de calor no eletrolisador. Por isso, leva a um desperdício de energia elétrica sob a forma de calor. A resistência elétrica na eletrólise da água apresenta três principais componentes: resistência nos circuitos, transferência iónica no eletrólito e bolhas de gás que cobrem a superfície dos elétrodos e da membrana (*Zeng & Zhang, 2010*).

Com o intuito de aumentar a condutividade da solução, são adicionados eletrólitos ao eletrolisador. Estes eletrólitos consistem, por norma, em iões de elevada mobilidade e podem ser *KOH* ou *NaOH*, evitando assim a perda por corrosão causada por ácidos eletrolíticos. A transferência iónica no eletrólito é influenciada pela distância entre o ânodo e o cátodo, da distância entre a membrana e os elétrodos, pelo tipo e pela concentração de eletrólito. Em termos de resistência iónica, melhoramentos podem ser efetuados aumentando a condutividade do eletrólito através da alteração da sua concentração ou adicionando aditivos apropriados (*Zeng & Zhang, 2010*).

Outro fator é o efeito das bolhas de gás formadas. A sua minimização é um fator importante para o melhoramento da eficiência do eletrolisador. Durante o decorrer do processo de eletrólise da água, o espaçamento entre os elétrodos é parcialmente preenchido com os gases formados, aumentando a resistência da célula. Para contornar este efeito negativo, a agitação do eletrólito e a geometria dos próprios elétrodos são fatores a ter em conta na sua minimização (*Zeng & Zhang, 2010*).

2.2.4. Aplicações do hidrogénio

Nas últimas décadas, diversas tecnologias de produção têm sido desenvolvidas como soluções potenciais no que respeita ao aproveitamento energético e à segurança económica. Para além do hidrogénio ser utilizado para a produção de amoníaco (como referido anteriormente), este também é largamente utilizado nas chamadas pilhas de combustível (do inglês *Fuel Cells*). As pilhas de combustível funcionam de forma inversa à eletrólise da água. Essencialmente utilizam hidrogénio e oxigénio (normalmente proveniente do ar atmosférico) para produzir água altamente pura e eletricidade. Diversas variações desta configuração são possíveis e utilizadas. Por exemplo, o uso de metanol na alimentação das pilhas de combustível também permite a formação de eletricidade e de água. No entanto, ocorre também a formação de um poluente (dióxido de carbono), que poderá ser utilizado noutras aplicações. As pilhas de combustível podem ser baseadas nos três tipos de eletrólise mencionadas anteriormente (alcalina, *PEM* e *SOEC*). Esta tecnologia é vulgarmente utilizada na indústria civil, em submarinos, na indústria aeroespacial e tem vindo a ser largamente testada na indústria automóvel (*Holladay, et. al., 2009 e Grigoriev et. al., 2006*).

2.2.5. Estado da arte

Atualmente, o estado da arte da eletrólise da água aborda diversos aspetos incluindo elétrodos, eletrólitos, eletrocatalisadores, formação de bolhas, entre outros. Estes estudos não são apenas importantes para a eletrólise da água, mas também fundamentais para a eletroquímica (*Zeng & Zhang, 2010*).

Eletrocatalisadores:

Como já referido anteriormente, o material de elétrodo vulgarmente utilizado é o níquel, devido à sua estabilidade. Contudo, a sua desativação é um problema a ser ultrapassado (*Zeng & Zhang, 2010*).

A deposição de ferro (*Fe*) sobre o elétrodo de níquel previne a sua desativação precoce. Espécies de vanádio (*V*) dissolvidas também permitem desacelerar a desativação do níquel como cátodo, durante a produção de hidrogénio. A adição de ferro a óxidos de molibdénio/manganês (*MoO₃/MnO*) promove a estabilidade dos elétrodos e a simples adição de ferro também promove a eficiência de produção do oxigénio no ânodo. A adição de ligas metálicas de molibdénio (*Mo*) e platina (*Pt*) também apresentam uma evolução na eficiência da eletrólise da água, em comparação com os metais separados a funcionarem como cátodo.

Materiais dopados, como por exemplo dióxido de rutênio (RuO_2), preparado por pirólise e calcinação, também são vulgarmente utilizados como eletrocatalisadores pois exibem elevada atividade na produção de oxigênio. A microestrutura dos elétrodos também tem sido bastante estudada, chegando a resultados interessantes como, por exemplo, o encapsulamento de nanopartículas de NiAl ou NiZn numa camada de níquel, sendo, posteriormente, o alumínio (Al) ou o zinco (Zn) dissolvidos na solução de eletrólito, garantindo assim uma elevada área superficial (Zeng & Zhang, 2010 e Pletcher & Li, 2011).

Assim, em conclusão, na adição de eletrocatalisadores pode estar a chave para melhorar e estabilizar a atividade dos elétrodos e reduzir a E_A da reação (Zeng & Zhang, 2010).

Eletrólitos e aditivos:

Como já referido anteriormente, muitos dos eletrolisadores existentes no mercado adotaram como eletrólitos soluções alcalinas, geralmente KOH ou NaOH (Zeng & Zhang, 2010).

Diversos estudos foram realizados em torno da concentração do eletrólito na eficiência do processo de eletrólise da água. Como exemplo, Allebrod e a sua equipa, em 2012, estudaram a condutividade de diversas soluções com concentração diferentes em eletrólito (sendo o eletrólito KOH), chegando à conclusão que a variação da concentração do eletrólito não é linear com a produção de hidrogênio. Estudaram também a influência da temperatura, concluindo que o aumento da temperatura de funcionamento do processo, resulta num aumento elétrico de condutividade, para uma mesma concentração de eletrólito.

Contudo, a escolha da concentração do eletrólito (e mesmo do tipo de eletrólito) afeta a velocidade de corrosão dos elétrodos. Durante o decorrer do processo de eletrólise, a solução de eletrólito junto ao cátodo torna-se mais concentrada do que junto ao ânodo, devido à mobilidade dos iões presentes (Zeng & Zhang, 2010).

O consumo de energia na eletrólise é significativamente reduzido pela adição de aditivos, como os líquidos iónicos. Os líquidos iónicos são compostos orgânicos que à temperatura ambiente se encontram no estado líquido e são unicamente constituídos por catiões e aniões, possuindo, por isso, uma elevada condutividade iónica (Zeng & Zhang, 2010).

São conhecidos alguns estudos no que toca ao uso de líquidos iónicos no processo de eletrólise da água. Como exemplo, de Souza e a sua equipa, em 2007, testaram diversos materiais de elétrodos, desde platina e níquel, passando por aço inoxidável 304 e aço de baixo carbono, usando um líquido iónico como eletrólito. Foi possível chegar à conclusão que o líquido iónico usado é extremamente estável, chegando a atingir eficiências em hidrogênio de 95-99 %, em elétrodos de aço de baixo carbono.

No entanto, os líquidos iônicos têm normalmente uma elevada viscosidade e uma fraca solubilidade em água, o que é desfavorável no transporte de massa, resultando em baixas intensidades de corrente e, conseqüentemente, baixa produção em hidrogênio. Assim, são ainda necessários esforços para desenvolver líquidos iônicos cuja solubilidade em água seja elevada e cuja viscosidade seja baixa (Zeng & Zhang, 2010).

Para além da natureza dos elétrodos, do tipo e concentração do eletrólito e dos outros fatores mencionados até então, os avanços tecnológicos noutros parâmetros de otimização do processo de eletrólise da água também têm sido explorados ao longo dos últimos anos, tais como a pressão aplicada e a temperatura de funcionamento.

Segundo estudos desenvolvidos por Onda e a sua equipa, em 2004, numa eletrólise PEM, a aplicação de elevada pressão no processo de eletrólise da água afeta diretamente o desempenho do mesmo. Onda e a sua equipa concluíram que à medida que se aumenta a pressão do processo, a sua tensão também aumenta e, conseqüentemente, menor energia elétrica é requerida. Por comparação, a energia elétrica requerida, para a produção de hidrogênio, usando eletrólise de alta pressão, é cerca de 5 % inferior à requerida usando eletrólise da água à pressão atmosférica (assumindo eficiências de bombas e compressores de 50 %).

2.3. A tecnologia do gás de síntese

O gás de síntese é um combustível com mais de 200 anos de história, consistindo numa mistura de hidrogênio, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono em proporções variáveis. É um gás que apresenta um baixo PCI (Poder Calorífico Inferior), igual a 2.2 kWhm^{-3} , e cujo conhecimento remonta a 1792, onde foi utilizado por Murdock como iluminação da sua própria casa. Posteriormente, em 1820, foi utilizado como combustível de iluminação da cidade de Paris (Rodrigues, 2013, a).

O gás de síntese acaba por perder interesse económico devido ao aparecimento da eletricidade e dos combustíveis fósseis, reduzindo a sua utilização a pequenos nichos de mercado. Devido à Segunda Guerra Mundial, travada entre 1939 e 1945, houve um relançamento do interesse pelo gás de síntese como combustível direto e como matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos, por parte dos países com acessos a reservas naturais de hidrocarbonetos e/ou carvão reduzidas ou mesmo nulas (como exemplo, a Alemanha) (Rodrigues, 2013, a).

2.3.1. Tecnologias de produção de gás de síntese

São três as tecnologias conhecidas de produção de gás de síntese a partir de matéria carbonada:

- *Reforming* do gás natural (*SMR*, do inglês *Steam Methane Reforming*);
- Gaseificação do carvão ou da biomassa;
- Co-eletrólise da água.

Reforming do gás natural:

O *reforming* do gás natural é um processo catalítico contínuo, que foi implementado para a produção de hidrogénio ao longo de várias décadas (*Speight & Özüm, 2002*).

O gás natural é constituído por diversos compostos carbonados, maioritariamente metano. No entanto, para simplificação, assume-se que este é apenas composto por metano (*Moulijn et. al., 2001*).

Assim, na **Tabela 2.3.1.** encontram-se as principais reações na conversão do metano.

Tabela 2.3.1. Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigénio (*Moulijn et. al., 2001*)

Reação	ΔH_{298}^0 (kJmol ⁻¹)	Número da reação
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	(2.8)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41	(2.9)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247	(2.10)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	75	(2.11)
$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	- 173	(2.12)
$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	- 36	(2.13)
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 803	(2.14)
$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$	- 284	(2.15)
$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	- 242	(2.16)

Na conversão de metano na presença de vapor, as reações predominantes são as reações de *reforming* ((2.8)) e a de produção de gás de água (do inglês *Water Gas Shift Reaction* – *WGSR*) ((2.9)). Ocorrem também reações secundárias como a formação de coque ((2.11)). Na presença de oxigénio, o metano sofre oxidação parcial ((2.13)) produzindo gás de síntese. É vulgar ocorrerem reações secundárias como a oxidação completa do metano ((2.14)) e a oxidação do gás de síntese formado ((2.15)). Também existe a possibilidade de formação de água a partir de hidrogénio e oxigénio existente no meio reacional ((2.16)) (*Moulijn et. al., 2001*).

Nos processos fabris existentes, a alimentação é inicialmente dessulfurizada. De seguida, faz-se passar a corrente dessulfurizada por vapor de água e um catalisador à base de níquel, a uma temperatura entre os 730 e 845 °C e uma pressão de 400 psi (cerca de 27 atm). Os efluentes gasosos são então arrefecidos até cerca de 370 °C. Posteriormente, o monóxido de carbono reage com vapor de água na presença de um catalisador de óxido de ferro num conversor, transformando a alimentação em dióxido de carbono e hidrogénio. É neste ponto que ocorre a reação (2.9). O dióxido de carbono é então removido por lavagem com aminas. Para garantir que a química da reação não fica comprometida, é necessário transformar todo o monóxido e dióxido de carbono novamente em metano e vapor de água. Para tal, utiliza-se um conversor de gases em metano, ocorrendo a reação (2.17) e a reação de *Sabatier* ((2.18)) (*Speight & Özüm, 2002*).



Nematollahi e a sua equipa, em 2011, desenvolveram um estudo onde combinaram um processo de *reforming* do metano com uma oxidação parcial do metano, para produção de gás de síntese, por meio de catalisadores metálicos de ródio (*Rh*), ruténio (*Ru*), platina, paládio (*Pd*) e irídio (*Ir*) suportados em alumina. *Nematollahi* e a sua equipa concluíram que a conversão do metano é superior neste sistema combinado do que através do tradicional *reforming* do metano. A razão $\text{H}_2:\text{CO}$ rondou valores de 0,7 a 2, consoante os diferentes catalisadores testados. Assim, a atividade dos diferentes catalisadores seguem a seguinte ordem: $\text{Rh} \approx \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd}$.

Bereketidou e a sua equipa, em 2012, exploraram o *reforming* de biogás para produção de gás de síntese, utilizando diferentes catalisadores: níquel suportado em alumina e níquel suportado em alumina dopado com diferentes quantidades de cério (*Ce*). Deste modo, puderam concluir que o uso de cério levou a um melhor desempenho catalítico por parte do níquel, pois o cério tem capacidade de facilitar a dispersão do níquel na alumina.

Gaseificação do carvão:

A gaseificação do carvão para a produção de gás de síntese é feita com a adição de oxigénio e vapor de água e remete aos finais do século XVIII. Em 1850, o gás de síntese, proveniente da gaseificação do carvão, era utilizado para aquecimento e iluminação em áreas urbanas. No entanto, após a Segunda Guerra Mundial, o interesse por este processo diminuiu devido à crescente disponibilidade de petróleo e gás natural. Contudo, em 1973, com o acentuado aumento do preço do petróleo e do gás natural, o interesse neste processo foi renovado e nas décadas seguintes muitos esforços foram desenvolvidos para melhorar o processo de gaseificação do carvão (Moulijn *et. al.*, 2001).

Para além do transporte de gases ser muito mais fácil do que o transporte de sólidos, a gaseificação do carvão apresenta outra grande vantagem: a redução da poluição. O carvão contém muitos poluentes libertados após o seu aquecimento. No entanto, quando transformado em gás, a descontaminação torna-se mais facilitada (Moulijn *et. al.*, 2001).

No que à termodinâmica diz respeito, as reações principais que ocorrem durante a gaseificação do carvão encontram-se na **Tabela 2.3.2.**, onde o carvão é representado por um átomo de carbono (C), para simplificação.

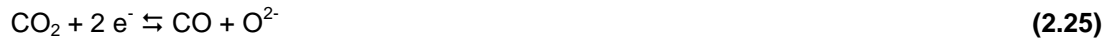
Tabela 2.3.2. Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão (Moulijn *et. al.*, 2001)

Reação	ΔH_{800}^0 (kJmol ⁻¹)	Número da reação
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	136	(2.19)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	173	(2.20)
$2 C + O_2 \rightleftharpoons 2 CO$	- 222	(2.21)
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	- 394	(2.22)
$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	- 87	(2.23)

Co-eletrólise da água:

A co-eletrólise da água é um processo semelhante à eletrólise SOEC. No entanto, ao invés de apenas ocorrer a dissociação da água em hidrogénio e oxigénio por uso de energia elétrica, é adicionada uma fonte de dióxido de carbono ao vapor de água ocorrendo, assim, a produção direta de gás de síntese. Diversos estudos remontam a este tipo de tecnologia para a produção de gás de síntese. Esta tecnologia apresenta a vantagem da possível recuperação de dióxido de carbono proveniente de outros processos fabris, permitindo assim que este seja reutilizado (Redissi & Bouallou, 2013 e Becker *et. al.*, 2012).

No que à termodinâmica diz respeito, as reações de redução da água e de redução do dióxido de carbono são, respetivamente, as reações (2.24) e (2.25) (Becker et. al., 2012).



No entanto, duas reações secundárias ocorrem durante a formação do gás de síntese, são elas a reação de WGSR ((2.9)) e a reação de Sabatier ((2.18)) (Becker et. al., 2012).

Aplicações do gás de síntese:

A produção de outros produtos químicos, como o amoníaco e metanol, é a principal aplicação do gás de síntese, seguido da geração de energia, síntese de Fischer-Tropsch (FT) e combustíveis gasosos, como o gás natural sintético (van Dyk et. al., 2006).

A Figura 2.3.1. esquematiza as diversas aplicações do gás de síntese.

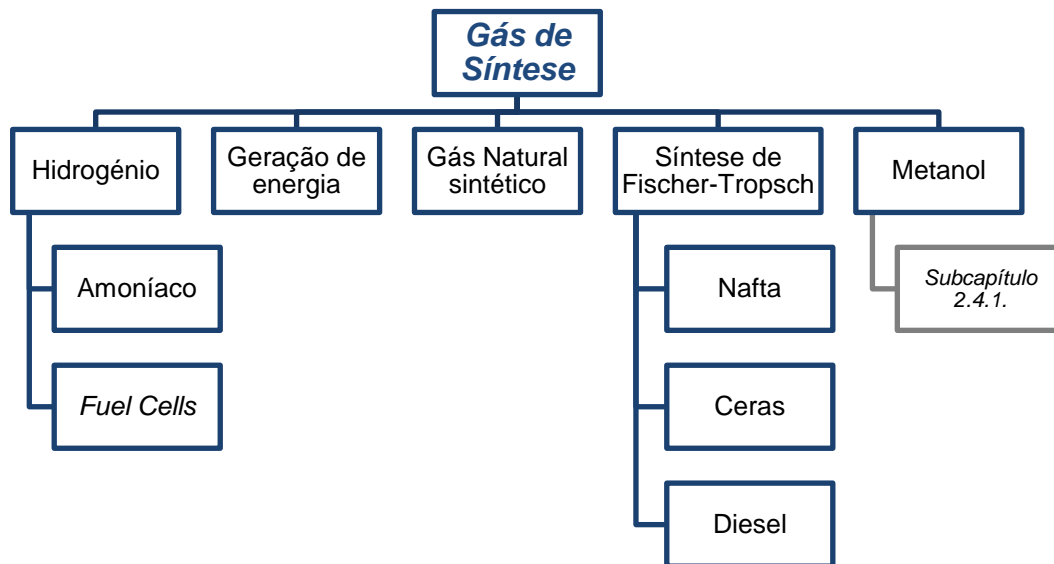


Figura 2.3.1. Esquema das aplicações mais importantes do gás de síntese (Adaptado de Clean Coal Syngas)

2.4. Produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do gás de síntese

Existem diversas formas de produzir combustíveis sintéticos, sendo as mais comuns a partir de biomassa, carvão ou gás natural.

Foi apenas no início do século XX, mais concretamente em 1902, que foi desenvolvida a primeira experiência de hidrogenação catalítica do monóxido de carbono. *Sabatier* e *Senderens*, em 2007, foram capazes de produzir metano a partir de uma mistura de monóxido e dióxido de carbono com hidrogénio (reação de *Sabatier*, **(2.18)**), recorrendo ao uso de um catalisador de cobalto (Co) ou níquel, à pressão atmosférica e a temperaturas rondando os 450 K (177 °C) (*Khodakov et. al., 2007*).

Passadas duas décadas, *Hans Fischer* e *Franz Tropsch*, em 1922, foram capazes de produzir uma mistura de compostos alifáticos oxigenados a partir de monóxido de carbono e hidrogénio, num processo chamado Processo *Synthol*, igualmente catalisado, com pressões superiores a 100 bar e temperaturas a rondar os 670 K, transformando-se posteriormente numa mistura de hidrocarbonetos após aquecimento. Apenas um ano mais tarde, as sínteses de *FT* foram conduzidas a pressões mais baixas (cerca de 7 bar) com catalisadores à base de cobalto e ferro, levando à produção de hidrocarbonetos mais pesados (*Khodakov et. al., 2007*).

Durante a Segunda Guerra Mundial, a Alemanha usava a síntese de *FT* para produzir combustíveis provenientes do gás de síntese (originado pelo carvão) (*Moulijn et. al., 2001*).

Após a Segunda Guerra Mundial, várias propostas de reatores foram desenvolvidas, culminando na construção, por parte da *Sasol*, de uma fábrica de produção de hidrocarbonetos através da síntese de *FT*, na África do Sul, em 1955 (*Khodakov et. al., 2007*).

Posteriormente, a terminar o século XX, e até à atualidade, a síntese de *FT* tem vindo a ser largamente utilizada para converter gás natural em combustíveis líquidos. O transporte do gás natural para os consumidores, quer por gasoduto quer por liquefação de gás natural em tanques, torna-se muito dispendioso e logisticamente dificultado. Assim, a conversão do gás natural em líquidos mais facilmente transportáveis, como a amónia e o metanol, é uma alternativa cujo mercado é mais alargado e, por isso, mais atrativo do ponto de vista económico. Como exemplo prático, em 1994 a *Shell* foi a primeira empresa a construir uma fábrica de *FT* para a produção de destilados médios provenientes do gás natural (*Moulijn et. al., 2001*).

Já nesta década, vários *Light House Projects* têm vindo a ser implementados, visando a produção de combustíveis líquidos a partir de gás de síntese.

Como exemplo, a produção de dimetil-éter (DME) pelo hidrogénio produzido por eletrólise da água e o dióxido de carbono proveniente de uma unidade industrial (Huot-Marchand, 2010).

Catalisadores:

Todos os elementos dos grupos 8, 9 e 10 da Tabela Periódica revelaram atividade na produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, segundo as reações (2.26) e (2.27), onde a reação (2.26) representa a produção de parafinas e a reação (2.27) a produção de olefinas (Khodakov et. al., 2007).



No entanto, apenas o ruténio, ferro, cobalto e níquel apresentam atividade catalítica vantajosa na síntese de FT. Contudo, catalisadores de níquel produzem muita quantidade de metano e catalisadores de ruténio são extremamente caros e as suas reservas mundiais são insuficientes para aplicar na escala industrial. Por estas razões, o cobalto e o ferro são os metais mais utilizados na preparação de catalisadores para esta reação. Na Tabela 2.4.1. estão identificadas algumas diferenças entre o uso de cobalto e ferro como catalisadores na reação referida (Khodakov et. al., 2007).

Tabela 2.4.1. Comparação entre catalisador de cobalto e de ferro na síntese de FT (Khodakov et. al., 2007)

Parâmetro	Catalisador de cobalto	Catalisador de ferro
Custo	Superior	Inferior
Resistência à desativação	Maior	Menor
WGSR	Não significativo	Significativo

Apesar dos catalisadores de cobalto apresentarem custos superiores, quando comparados aos catalisadores de ferro, estes apresentam uma maior resistência à desativação (Khodakov et. al., 2007).

A reação de WGSR ((2.9)) é uma reação indesejada na síntese de FT. No meio reacional o monóxido de carbono, para além de reagir com o hidrogénio, pode também reagir com a água (um produto das reações desejáveis (2.26) e (2.27)), originando hidrogénio e dióxido de carbono, diminuindo assim a produção de hidrocarbonetos (Khodakov et. al., 2007).

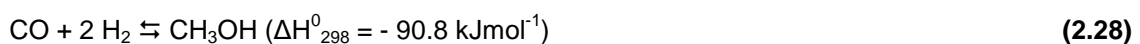
Devido a estas características diferentes dos catalisadores, normalmente são os catalisadores de ferro os utilizados na produção de olefinas. Ambos os catalisadores (de cobalto e de ferro) são muito suscetíveis ao enxofre, sendo necessário eliminar todo o enxofre existente no meio reacional (*Khodakov et. al., 2007*).

Um estudo interessante, desenvolvido por *Balonek* e a sua equipa, em 2010, reporta o estudo de catalisadores de ligas de cobalto/rénio (Co/Re) suportados em alumina, onde impregnaram óxidos de diversos metais, tais como sódio (Na_2O), potássio (K_2O), lítio (Li_2O) e cálcio (CaO). O objetivo do estudo seria perceber a influência destes metais impregnados na atividade do catalisador Co/Re. Os resultados levaram à conclusão que, em todos os casos, verificou-se um aumento na atividade do catalisador, nomeadamente quando se utilizou sódio. No caso do sódio, o seu uso também aumentou a seletividade ao dióxido de carbono e aos hidrocarbonetos C_{5+} .

2.4.1. Produção de metanol e suas aplicações

O metanol, também conhecido por álcool metílico, é uma substância incolor, apresentando características interessantes para a indústria química. Antes de 1926, o metanol era produzido a partir da destilação da madeira. Atualmente, este é apenas produzido por métodos sintéticos, sendo o segundo maior produto produzido em larga escala a nível mundial, com uma produção de cerca de 28 milhões de toneladas por ano (*Speight & Özüm, 2002, Moulijn et. al., 2001 e Rodrigues, 2013a*).

Assim, o metanol é obtido a partir do gás de síntese (idealmente uma razão $H_2:CO$ de 2, segundo a reação **(2.28)**, e até 5 % de CO_2 para aumentar a atividade do catalisador), sob temperaturas de 300 °C, pressões entre 250 e 300 atm e catalisado com óxidos de manganês, alumínio (Al_2O_3), crómio (Cr_2O_3) ou zinco (ZnO). No entanto, catalisadores de cobre (Cu) requerem pressões e temperaturas inferiores às mencionadas (200 a 300 °C e 50 a 100 atm). Normalmente é através do *reforming* do gás natural que se produz o gás de síntese ocorrendo, posteriormente, as reações principais (**(2.28)** e **(2.29)**) de produção de metanol. Inevitavelmente, ocorrem reações secundárias, nomeadamente a *WGSR* (**(2.9)**), a produção de álcoois de maior ponto de ebulição (razões $H_2:CO$ inferiores a 2), metano e dimetil-éter, de fórmula molecular CH_3OCH_3 (*Speight, 2002, Tijm et. al., 2001 e Moulijn et. al., 2001*).



Termodinamicamente, o metanol é menos estável que outros produtos secundários referidos acima. Por essa razão o catalisador escolhido (bem como a pressão, temperatura e a razão $H_2:CO$) tem de ser extremamente seletivo à reação de formação de metanol. Atualmente, catalisadores de cobre (nomeadamente $Cu/ZnO/Al_2O_3$ são os mais utilizados na produção de metanol, essencialmente devido ao seu baixo custo, à sua elevada atividade, seletividade (atingindo valores de 99 %) e estabilidade (Speight, 2002, Tijm et. al., 2001 e Moulijn et. al., 2001).

No entanto, o desenvolvimento de um catalisador que permita aumentar a atividade catalítica é um assunto de grande interesse para a investigação. Diversos esforços têm vindo a ser desenvolvidos de forma a diminuir a temperatura e pressão de funcionamento, sem que o rendimento seja afetado. Assim, novos catalisadores de cobre estão a ser estudados, ao invés de se recorrer a cargas mais elevadas de metais nobres.

Diversos autores reportam o efeito da adição de dopantes na atividade e estabilidade de catalisadores de cobre. Por exemplo, a dopagem com promotores de zircónio (*Zr*) foi reportada por Lim. Deste modo, Lim e a sua equipa, em 2009, utilizaram o catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ e doparam-no com óxido de zircónio (ZrO_2), provocando um aumento na atividade catalítica na síntese do metanol.

A adição ao catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ de pequenas quantidades de óxidos de manganês, magnésio (MgO), zircónio (ZrO_2), crómio, bário (BaO), tungsténio (WO_3) e cério (CeO_2) foram estudados por Meshkini e a sua equipa, em 2010. Conclusões deste estudo demonstram que óxidos de manganês e de zircónio apresentam um elevado desempenho na síntese do metanol a partir do gás de síntese.

Também a adição de metais alcalinos ao catalisador Cu/MgO aumentou a atividade do mesmo na produção de metanol. Metais como o lítio (*Li*), sódio (*Na*), potássio (*K*) e rubídio (*Rb*) foram testados na dopagem do catalisador por Hu e a sua equipa, em 2009, chegando à conclusão que a atividade catalítica é superior quando dopado com sódio, seguido da dopagem com potássio, rubídio e lítio. Esta dopagem permitiu uma considerável diminuição de temperatura (160 °C) e pressão de funcionamento (50 atm) face a outros sistemas catalíticos de produção de metanol a partir do gás de síntese.

Chu e a sua equipa, em 2013, reportaram o uso de surfactantes, hidróxido de tetraetilamónio (*TEAH* – do inglês *tetraethylammonium hydroxide*) e polietilenoglicol (*PEG*) na preparação do catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ pelo método de precipitação em dois passos, na síntese do metanol a partir de gás de síntese. Os resultados demonstram que o uso de surfactantes melhora significativamente a atividade catalítica da reação.

Aplicações do metanol

O metanol é uma matéria-prima de base da indústria química e uma fonte alternativa e promissora de energia. O metanol é utilizado como solvente em diversas indústrias químicas. No entanto, também é utilizado como *commodity* na produção de ácido acético (CH_3COOH), formaldeído (CH_2O), éter metil *ter*-butílico (*MTBE – Methyl Tert-butyl ether*) entre muitos outros produtos (*Speight, 2002 e Rodrigues, 2013a*).

A **Figura 2.4.1.** ilustra as diversas aplicações do metanol na indústria química.

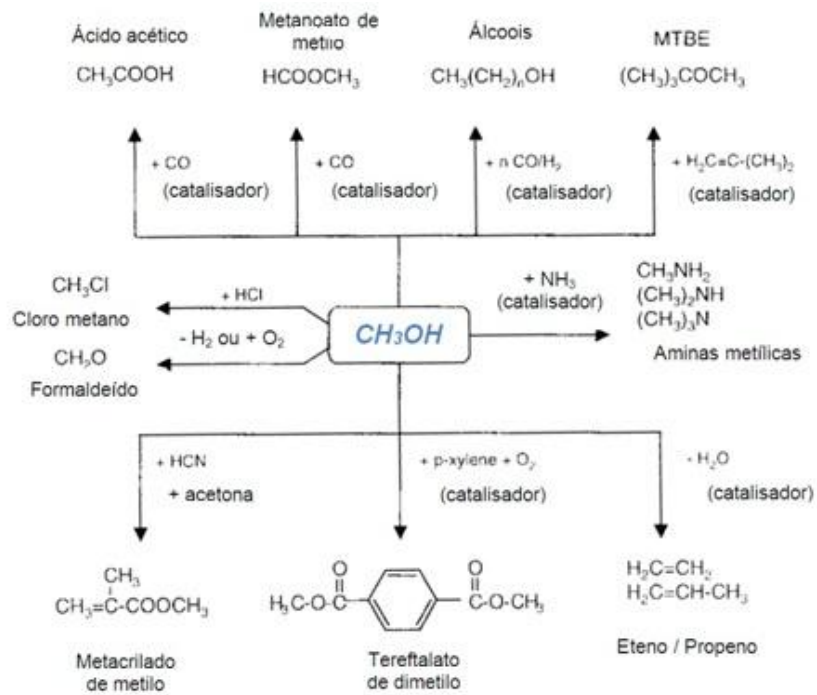
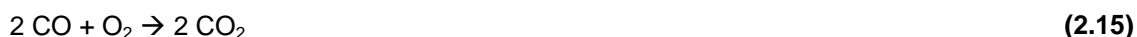


Figura 2.4.1. Esquema das diversas aplicações do metanol na indústria química (Adaptado de *Speight, 2002*)

2.5. *GreenSynFuel* – O valor da sustentabilidade energética

O projeto *GreenSynFuel* (*GSYF*) tem como objetivo a produção de gás de síntese, num só passo, através de um processo inovador de eletrólise alcalina da água, com recurso a eletricidade e a elétrodos de grafite. Assim torna-se possível a oxidação direta do carbono pelo oxigénio (segundo as equações (2.15) e (2.21) ocorridas no ânodo, juntamente com a reação (2.32) resultante da eletrólise, produzindo monóxido de carbono e dióxido de carbono que, juntamente com o hidrogénio ((2.2)), produzido no elétrodo oposto, origina o gás de síntese. Este processo encontra-se patenteado por *Rodrigues*, com o título *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, uma patente portuguesa com o código 106779 T (2013b).



O *design* do eletrolisador é outro ponto de diferenciação deste projeto, não ocorrendo separação dos gases produzidos, isto é, sem separação física do hidrogénio e do oxigénio (à semelhança do processo denominado de *HHO* – neste tipo de reatores não há separação de gases. A água entra no reator produzindo hidrogénio e oxigénio. Estes são diretamente alimentados a uma câmara de carbono, produzindo gás de síntese). O recurso a este eletrolisador apresenta uma redução significativa nos custos, face aos eletrolisadores tradicionais (alcalina, *PEM* e *SOEC*) (*Rodrigues*, 2013b).

Apesar do hidrogénio ser um combustível bastante interessante, o gás de síntese produzido por eletrólise da água apresenta uma maior flexibilidade de utilização. Assim, a partir do gás de síntese produzido é possível transformá-lo em combustíveis sintéticos renováveis, alternativamente aos combustíveis fósseis e aos biocombustíveis de segunda e terceira gerações, e ambientalmente sustentáveis, caso a fonte de energia primária seja proveniente de uma fonte renovável. Combustíveis sintéticos provenientes de energia elétrica renovável são conhecidos por *Electrofuel*. A tecnologia *GSYF* cai nesta categoria (*Rodrigues*, 2013b).

Assim, é possível a contribuição para a descarbonização do *mix* energético, naturalmente, maximizando a utilização de fontes renováveis, indo ao encontro dos objetivos delineados no *Energy Roadmap 2050* da União Europeia e no *Roteiro Nacional de Baixo Carbono*.

Na **Figura 2.5.1.** encontra-se esquematizado o percurso da tecnologia, desde o carbono e energia renovável, até aos combustíveis sintéticos, passando pelo gás de síntese.

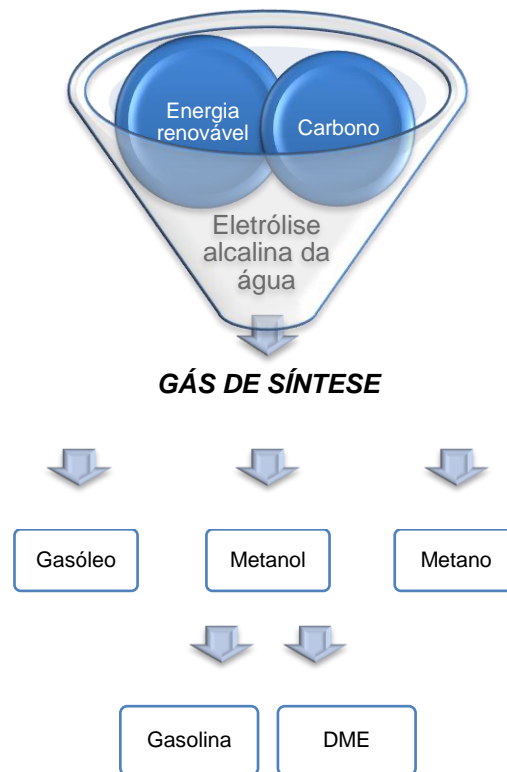


Figura 2.5.1. Cadeia de valor da tecnologia GSYF (Adaptado de *Rodrigues, 2013a*)

A principal vantagem competitiva deste projeto reside na tecnologia incorporada em produtos inovadores e competitivos, comparativamente às atuais soluções de mercado. Em suma, a tecnologia *GSYF* é uma tecnologia inovadora, ambientalmente limpa (pois utiliza fontes elétricas renováveis), que permite a autonomia de uma casa, uma cidade, e até mesmo uma região e um país (*Rodrigues, 2013a*).

É, portanto, uma tecnologia que maximiza a utilização de recursos endógenos renováveis, tais como eólico e solar. Oferecendo assim uma alternativa de mobilidade à sociedade, tendo em conta os critérios atuais de desenvolvimento sustentável, suscetível de poder ser uma complementaridade aos combustíveis atuais. Por fim, é uma tecnologia alternativa aos combustíveis fósseis e aos biocombustíveis, contribuindo para a diminuição progressiva da dependência destes vetores energéticos (*Rodrigues, 2013a*).

O projeto da *GSYF* é um projeto que irá ser realizado de forma faseada, acompanhando gradualmente o *scale-up* da própria tecnologia. Uma fase inicial (piloto) de desenvolvimento e teste da tecnologia, visa a produção e comercialização de módulos até 1 kW, para produção de metanol a partir de energia elétrica fotovoltaica, para mercados *Off-grid*, com especial enfoque às oportunidades de eletrificação rural. Após a validação da tecnologia no mercado é efetuado o *scale-up* para módulos de maior potência, na ordem dos *megawatts*, sendo os mercados visados a gestão de redes de baixa tensão (*BT*), armazenamento de energia elétrica renovável e produção de combustíveis sintéticos, conforme ilustra a **Figura 2.5.2**. (*Rodrigues, 2013a*).

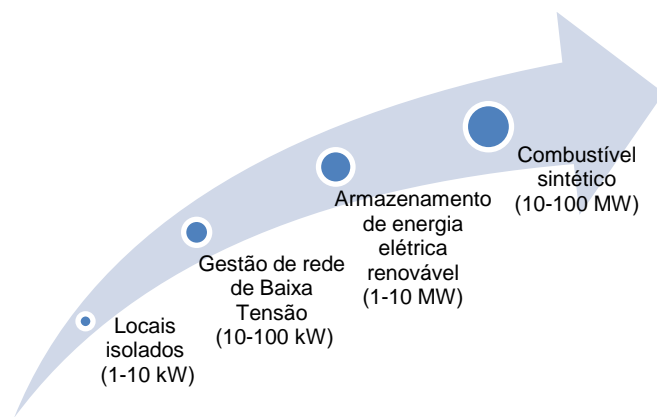


Figura 2.5.2. Ilustração dos mercados e potência da tecnologia *GSYF* (Adaptado de *Rodrigues, 2013a*)

A empresa *GSYF – Equipamentos para Energia* pretende desenvolver este projeto, contando com uma parceria estratégica com o *ISQ* (Instituto de Soldadura e Qualidade) e com o *ACR Energia, Lda*. Complementarmente, as participações no projeto de entidade de referência como o *ISEL/ADEQ* (Instituto Superior de Engenharia de Lisboa/Área Departamental de Engenharia Química), *LNEG – Laboratório de Eletroquímica e Pilhas de Combustível* (Laboratório Nacional de Energia e Geologia) e *LEPABE/FEUP* (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) são essenciais, nas tarefas de desenvolvimento e otimização da tecnologia e construção de protótipos. Foi realizado um contrato de consórcio entre estes parceiros e submetida uma candidatura conjunta, aprovada com sucesso, ao *COMPETE* (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (*Rodrigues, 2013a*).

O programa *COMPETE* tem como objetivo criar dinâmicas de melhoria sustentada da competitividade da economia no panorama europeu e global, intervindo sobre dimensões consideradas estratégicas, como é o caso da inovação, desenvolvimento científico e tecnológico, empreendedorismo, internacionalização, entre outros (*COMPETE, 2011*).

Também importante referir que um dos parceiros do projeto (*LEPABE/FEUP*) está a desenvolver um catalisador apropriado para a maximização do processo de produção do metanol. Devido à natural confidencialidade associada ao catalisador, não será possível revelar dados informativos sobre a sua composição e outras características. Contudo, enquanto o catalisador não está inteiramente desenvolvido, testes preliminares serão efetuados num reator de metanol (a ser desenvolvido pelo *ISEL*, desde a montagem até à otimização do processo) utilizando um catalisador de referência (da marca *Johnson Matthey*), constituído por ligas de óxidos de diversos metais (cobre, zinco, alumínio e magnésio) e por carbono.

2.5.1. Revisão de patentes

Foi efetuada uma revisão de patentes de modo a confirmar que a tecnologia *GSYF* se trata de uma tecnologia ímpar.

A patente [FR2893033](#) refere-se à produção de hidrogénio e oxigénio por eletrólise da água, com separação de gases, sob uma pressão de 0,5-3,5 MPa. O oxigénio produzido é alimentado a uma câmara de material carbonáceo, onde é submetido a oxidação parcial. Parte do hidrogénio é alimentado a montante ou jusante da câmara, numa quantidade tal que satisfaça uma razão $H_2:CO$ final de 1,9-2,3. Este processo diferencia-se do pretendido pela *GSYF* pois utiliza uma eletrólise com separação dos gases produzidos e a oxidação parcial é efetuada num passo separado (*Nicolas et. al., 2007*).

A patente [EP2465915](#) refere-se a um sistema de síntese de um gás combustível. Em particular, o método compreende o fornecimento de um gás primário (obtido por separação da água por meio de um campo elétrico – referindo-se à eletrólise) a um gás secundário (óxidos de carbono) e ar. Nesta patente, os óxidos de carbono são obtidos separadamente dos gases obtidos por eletrólise, o que se diferencia do pretendido pela *GSYF* devido à diferente conceção do eletrolisador (*Impara Finanz AG, 2012*).

A patente [DE102008029735](#) reporta a gaseificação de biomassa para produção de gás de síntese por eletrólise da água. O hidrogénio produzido é adicionado a uma quantidade de carbono para produção de metanol. Esta patente diferencia-se do pretendido pela *GSYF* devido à separação dos gases durante a eletrólise (*Dieter et. al., 2009*).

A patente [US2006211777](#) descreve um processo de produção de compostos de hidrocarbonetos pela reciclagem de produtos de carbono cuja combustão gera dióxido de carbono, monóxido de carbono e água. A energia para a reciclagem é a eletricidade produzida por combustíveis não fósseis. Assim, o processo compreende a eletrólise da água, com separação de gases, e a utilização do hidrogénio produzido para a redução do dióxido de carbono a monóxido de carbono numa unidade em separado. Em seguida, essa mistura é alimentada a um reator de *Fischer-Tropsch*, para obtenção dos hidrocarbonetos pretendidos. Mais uma vez, esta patente diferencia-se do pretendido pela *GSYF* pois utiliza um eletrolisador com separação de gases (*Alexander, 2006*).

A patente [FR2904832](#) reporta um processo de produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de material carbonáceo. A gaseificação ocorre por oxidação/*reforming* de matéria carbonácea para obtenção de gás de síntese, com posterior conversão de dióxido de carbono em monóxido de carbono. Esta conversão visa obter *Diesel* por uma reação de *Fischer-Tropsch*. Este processo diferencia-se do pretendido pela *GSYF* pois não utiliza um eletrolisador com a mesma especificidade (*Alexandre et. al., 2008*).

A patente [BE1014956](#) refere-se a um processo de recuperação de lixos municipais, com diversas alternativas no tratamento a partir da dissociação molecular, produzindo oxigénio, hidrogénio e carbono. No fundo, é uma via alternativa de produção de gás de síntese e outros gases que, por não recorrer à eletrólise da água, se diferencia totalmente do pretendido pela *GSYF* (*Felicien, A., 2004*).

A patente [SU1613507](#) reporta a gaseificação de combustíveis sólidos e outros materiais carbonáceos, utilizando meios elétricos de produção de hidrogénio, óxidos de carbono e hidrocarbonetos gasosos. Este processo não utiliza eletrólise da água, pelo que se afasta do pretendido pela *GSYF* (*Evgenij, et. al., 1990*).

A patente [WO2010120581](#) descreve a redução de óxidos de carbono (tipicamente monóxido e dióxido de carbono) a produtos de carbono sólido e água, com recurso a um catalisador e com uso de hidrogénio (possivelmente proveniente da eletrólise da água) como agente redutor. Este método pode ser utilizado para o fabrico comercial de produtos de carbono sólido com várias morfologias. Esta patente reporta um processo que é o inverso do pretendido pela *GSYF* (*Dallas, 2010*).

2.5.2. Competidores

Apesar de não existirem grandes competidores com comparável tecnologia *Electrofuel*, a *GSYF* entrará num mercado maduro, onde grandes competidores têm produtos alternativos. Contudo, as ameaças destes competidores podem facilmente tornar-se em oportunidades. Quando a tecnologia *GSYF* apresentar viabilidade, estes competidores irão interessar-se por ela (*Rodrigues, 2013a*).

No que respeita às empresas competidoras, e sendo a tecnologia *Electrofuel* muito recente, estas são em número muito reduzido. A nível nacional não existem empresas que possam ser uma ameaça à tecnologia *GSYF*. No entanto, a nível internacional, a empresa que maior concorrência faz à tecnologia *GSYF* é a *CRI (Carbon Recycling International)* na Islândia. A *CRI* alega possuir a tecnologia indicada para o armazenamento de energia, transporte de combustível e redução de dióxido de carbono. Contudo, a empresa afirma que apenas têm capacidade de converter energia renovável em combustíveis líquidos numa escala pequena (*Carbon Recycling International, 2012*).

A *Sun Catalytix* é uma empresa que está altamente envolvida na pesquisa de tecnologia *Electrofuel*, com características semelhantes à *GSYF*. A empresa encontra-se sediada nos Estados Unidos da América e afirma ter a capacidade de fornecer armazenamento de energia de forma fiável e segura, bem como combustíveis provenientes de fontes renováveis. Apesar de tudo, não foram encontrados quaisquer casos de estudo (*Sun Catalytix, 2014*).

Outras empresas que estão envolvidas na produção de *Electrofuel*, apesar de mais focadas na produção de combustíveis sintéticos ao invés da produção desses combustíveis e armazenamento de energia proveniente de energia renovável, são (*Rodrigues, 2013a*):

- *LanzaTech*;
- *Joule Unlimited*;
- *Opxbio*;
- *Ginkgo Bioworks*.

Empresas como a *Shell, Sasol, Mobil, Qatar Petroleum, Rentch, Syntroleum, StatoilHydro, Mossagas* e *Secunda CTL* estão a desenvolver combustíveis sintéticos em vias alternativas à via *Electrofuel* (*Rodrigues, 2013, a*).

2.5.3. Descrição das atividades do projeto a realizar no ISEL/ADEQ (Rodrigues, 2013, a)

- **Atividade 1:** Otimização do eletrolisador alcalino para produção de gás de síntese:
 - ✓ **Atividade 1.1:** Construção do protótipo laboratorial otimizando a fração de gases produzidos. Especificações e dimensionamento de protótipo experimental.

- **Atividade 2:** Protótipo do reator de gás de síntese:
 - ✓ **Atividade 2.1:** Especificação/dimensionamento de um protótipo do reator de gás de síntese.

 - ✓ **Atividade 2.2:** Construção, montagem e arranque do protótipo do reator de gás de síntese.

 - ✓ **Atividade 2.3:** Ensaio de otimização dos parâmetros operacionais de funcionamento do protótipo do reator de gás de síntese.

O conteúdo experimental deste trabalho foca-se apenas na eletrólise alcalina da água para a produção direta de gás de síntese, sendo estudados diversos parâmetros que influenciam a composição do gás de síntese. Este conteúdo encontra-se nos capítulos seguintes. Como trabalho futuro está projetado o dimensionamento do reator de produção de metanol, a partir do gás de síntese proveniente da eletrólise da água, e respetiva otimização.

CAPÍTULO 3: TRABALHO EXPERIMENTAL

O propósito deste capítulo é a apresentação de todas as metodologias experimentais, bem como os reagentes, material e equipamentos utilizados ao longo do processo de otimização do eletrolisador alcalino, para produção de gás de síntese.

3.1. Reagentes utilizados

Para a realização do presente trabalho experimental foram utilizados como reagentes pastilhas puras de hidróxido de sódio comercial, de massa molecular $40,00 \text{ g mol}^{-1}$ e da marca *Scharlau* e pastilhas puras de hidróxido de potássio pró-analítico, de massa molecular $56,11 \text{ g mol}^{-1}$ e da marca *Riedel-de Haën*[®]. Ambos os reagentes apresentam como riscos para a segurança o fato de serem corrosivos. Além disso, ainda foi utilizada água desionizada para a preparação de soluções de diversas concentrações de hidróxido de sódio e potássio. Por fim, foi utilizado metavanadato de potássio (KVO_3), de massa molecular $138,04 \text{ g mol}^{-1}$ e da marca *Alfa Aesan*, como agente catalítico das reações ocorridas na eletrólise alcalina da água. Este apresenta como risco para a segurança o fato de ser tóxico.

3.2. Material e equipamentos utilizados

O processo de produção de gás de síntese a partir da eletrólise da água foi levada a cabo num protótipo de dimensão total 39,5:13,5:33 (cm), representado na **Figura 3.2.1.**, constituído por um pequeno tanque cilíndrico de armazenamento da solução de eletrólito ($NaOH$ ou KOH), de diâmetro interno 9,5 cm e altura 14 cm, feito de policarbonato, e um eletrolisador igualmente cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm (com um volume interno livre de aproximadamente $9,8 \text{ cm}^3$) cujo material é *teflon*, para suportar mais facilmente as tensões exercidas. O protótipo dispõe também de um depósito cilíndrico com enchimento em sílica gel, de diâmetro interno 5 cm e altura 7 cm, com o objetivo de eliminar a humidade existente no gás produzido. O tanque de armazenamento, o eletrolisador e o depósito de sílica gel encontram-se representados na **Figura 3.2.2.** O protótipo tem também incorporado uma fonte de alimentação. No entanto, esta não foi utilizada durante o trabalho experimental.

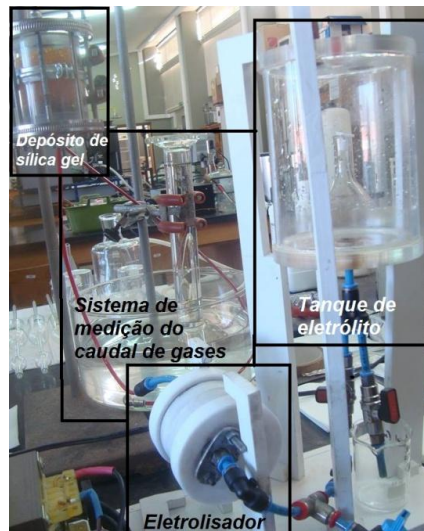


Figura 3.2.1. Protótipo experimental para o processo de eletrólise alcalina da água

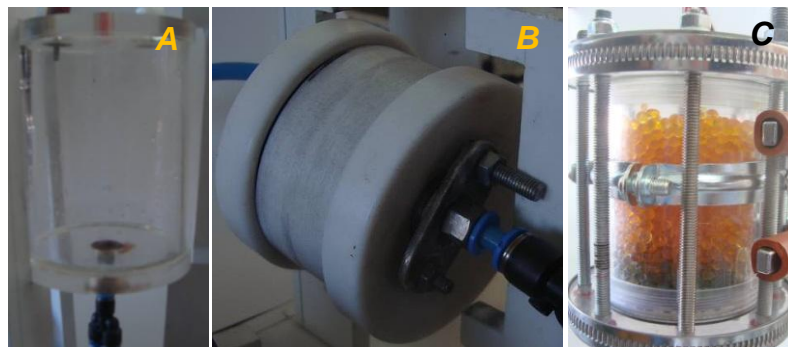


Figura 3.2.2. Tanque de armazenamento do eletrólito (A), eletrolisador (B) e o depósito de sílica gel (C): nenhuma das imagens se encontra à escala real

O interior do eletrolisador é composto por dois elétrodos de grafite em forma de disco, de diâmetro 5 cm, altura 0,5 cm e distância entre os elétrodos de aproximadamente 0,5 cm, para além dos sistemas de aperto e ligação metálica (por um parafuso) ao exterior, para permitir a ligação dos terminais elétricos.

Os elétrodos de grafite têm dois orifícios cada, criando dois canais de circulação do eletrólito, um dos canais está ligado à entrada do eletrolisador e o outro à saída do mesmo, permitindo arrastar os gases obtidos no processo de eletrólise.

Os terminais elétricos ligados aos parafusos dos elétrodos são conduzidos para uma fonte de alimentação externa, da marca *Multimetrix XA3051*, permitindo leituras de intensidade de corrente até cerca de 5,2 A e tensões aplicadas até cerca de 35 V.

O eletrólito, no interior do tanque de armazenamento, é conduzido ao eletrolisador, e este é conduzido para o exterior por meio de tubagens de poliuretano, de 4 e 2 mm de diâmetro interno e da marca *Festo* e *Legrís*, respetivamente.

O protótipo dispõe de um sistema de tubagens, cotovelos, adaptadores, torneiras e tubagens em forma de *T*, o que permite configurar o circuito do eletrólito. Assim, a saída do tanque de armazenamento é constituída por uma tubagem em forma de *T* acoplada a duas torneiras que, por um lado, permite a ligação ao eletrolisador e, por outro lado, permite o vazamento do próprio tanque quando se torna necessária a substituição do tipo ou da concentração do eletrólito entre os diversos ensaios experimentais.

Também entre o tanque de armazenamento e o eletrolisador foi montado um sistema de tubagem em forma de *T* com torneira, de modo a permitir o escoamento do eletrólito, já utilizado, após cada ensaio experimental.

Por fim, à saída do eletrolisador encontra-se uma tubagem que irá ligar a um sistema de medida do caudal de gases produzido (tina de vidro com uma proveta graduada invertida no interior e um cronómetro da marca *Hanhart*) ou, alternativamente, a um analizador ORSAT, cujo funcionamento é explicado mais adiante.

Para medir o pH da solução de eletrólito foi utilizado um medidor de pH portátil da marca *HANNA® Instruments*. De igual modo, para medir a condutividade da solução de eletrólito foi utilizado um condutivímetro da marca *Crison GLP32*. Foi igualmente utilizada uma balança decimal, de erro igual a 0,1 g e da marca *Mettler Toledo PB 3002*.

Foi utilizado também, para fins de aquecimento e agitação, uma placa de aquecimento e agitação magnética da marca *J. P. Selecta Agimatic-N*.

Por fim, de modo a garantir que o processo se iniciava sempre à temperatura pretendida, foi utilizado um banho termoestabilizado da marca *Grant*, e para medições de temperatura no final de cada ensaio foi utilizado um termopar portátil da marca *Digital Thermometer*.

Naturalmente, algum material de vidro foi utilizado na realização do trabalho experimental. Desta forma, foram utilizados balões volumétricos de 100, 200 e 250 mL e 1 L, copos de precipitação de 50 e 100 mL, vidros de relógio e funis de vidro, entre outros.

3.3. Procedimento experimental

Para proceder à otimização do processo de produção de gás de síntese, foram realizados diversos ensaios onde se variaram diversos parâmetros, como é o caso da natureza do eletrólito (*NaOH* ou *KOH*), da concentração do eletrólito (0,1 – 0,6 M), da tensão aplicada ao eletrolisador (3 – 8 V) e da temperatura de ensaio (25 – 50 °C). Uma vez que são muitos parâmetros, iniciou-se por variar um parâmetro de cada vez, mantendo os restantes constantes. Assim, é possível conhecer o comportamento do sistema e as influências dos parâmetros em estudo no caudal e na composição do gás produzido e na razão $H_2:CO$, que são os *outputs* mais importantes do processo.

Desta forma, e de um modo genérico, pesaram-se os elétrodos (ânodo e cátodo) e colocaram-se os mesmos no eletrolisador. Posteriormente, introduziu-se o eletrólito, cuja solução foi previamente preparada e estabilizada à temperatura inicial do ensaio (medindo-se o pH e a condutividade da mesma) dentro do tanque de armazenamento. Em seguida, abriu-se a torneira de admissão do eletrólito ao eletrolisador e encheu-se este último.

Ligaram-se os terminais da fonte de alimentação aos elétrodos e iniciou-se o processo de eletrólise. Todos os ensaios foram conduzidos durante 2 h, recolhendo medidas de intensidade de corrente e caudal de gases produzido em intervalos de 15 min.

O caudal foi medido através do recurso a um sistema de medição de caudal, onde se mede o tempo que a água, no interior de uma proveta graduada invertida, demora a atingir 5 ou 10 mL (consoante a efluência do caudal seja menor ou maior, respetivamente). Para cada recolha, foram medidas duas vezes o caudal com resultados concordantes, posteriormente, feita a respetiva média aritmética.

Após as 2 h, foram efetuadas análises de composição dos gases produzidos, num analisador de *ORSAT*. Foram efetuadas análises até à obtenção de duas análises com resultados idênticos.

Por fim, desligou-se o sistema e mediu-se a temperatura final, bem como o pH e a condutividade finais, do eletrólito. Limpou-se o eletrolisador e deixaram-se os elétrodos de grafite em processo de secagem, para posterior pesagem.

Procedeu-se também à evaporação da solução de eletrólito para posterior determinação da massa de carbono depositada durante cada ensaio. De notar que, após secagem, o depósito não contém apenas carbono, mas também o NaOH/KOH . Deste modo, foi necessário descontar esta quantidade de composto inorgânico, uma vez que é conhecido o volume de eletrólito admitido ao eletrolisador (9,8 mL). Assim, sabendo a massa de eletrólito necessária para preparar uma solução aquosa de um dado volume, é possível determinar a massa de eletrólito existente no volume admitido ao eletrolisador. Nesta fase, é preciso efetuar este processo para as diferentes concentrações e natureza da solução de eletrólito.

Portanto, sendo este processo um processo cíclico, para cada ensaio experimental, todo o procedimento é efetuado da mesma forma.

3.3.1. Metodologia para o uso do analisador ORSAT

O analisador *ORSAT* é um dos mais simples analisadores de gases. É utilizado para determinar a composição de uma mistura gasosa. Trata-se de um método volumétrico envolvendo uma absorção seletiva. Normalmente é utilizado para detetar monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio. O processo de determinação da composição de cada constituinte gasoso, em base seca, é levado a cabo pela passagem do gás a analisar através de uma série de soluções de absorção em contato com pipetas borbulhadoras, onde cada constituinte gasoso é seletivamente removido.

Na **Figura 3.3.1.** encontra-se esquematizado o analisador *ORSAT*, da marca *Apex Instruments, Inc.*, utilizado na análise dos gases em estudo.

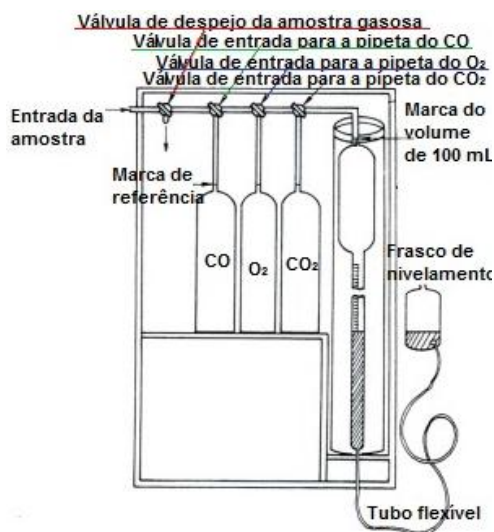


Figura 3.3.1. Esquema do analisador *ORSAT* (Energética, 2012)

A preparação das soluções de absorção dos diversos constituintes gasosos requer o uso de diversos reagentes (não mencionados anteriormente) específicos. Assim, em seguida encontra-se o procedimento de preparação das soluções de absorção.

Preparação da solução de absorção de dióxido de carbono

Pesaram-se 73 g de *KOH* e dissolveu-se lentamente em 200 mL de água desionizada. A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador *ORSAT*.

Preparação da solução de absorção de monóxido de carbono

Para preparar uma solução de cloreto cuproso amoniacal, dissolveram-se 66 g de cloreto de amônio pró analítico (*NH₄Cl* – de massa molecular 53,49 g mol⁻¹ e da marca *Merck*) em 200 mL de água desionizada, originando a solução **A**. Em seguida, dissolveram-se 53 g de cloreto cuproso comercial (*CuCl* – de massa molecular 134,45 g mol⁻¹ e da marca *Fisherlab*) na solução **A**. Por fim, juntou-se, a 150 mL da solução anterior, 50 mL de solução de amoníaco a 25 %. Agitou-se, filtrou-se (com o auxílio de um funil de *Büchner* e um *Kitasato*) e adicionou-se à solução filtrada pedaços de fio de cobre brilhante. A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador *ORSAT*.

Preparação da solução de absorção de oxigénio

Para preparar uma solução alcalina de pirogalhol, dissolveram-se 33 g de pirogalhol comercial (*1,2,3-trihidroxibenzeno* – de massa molécula 126,11 g mol⁻¹ e marca *Vitrilab*) em 100 mL de água desionizada. Em seguida, dissolveram-se 25 g de *KOH* em 100 mL de água desionizada. Deixou-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente e em seguida juntaram-se as duas soluções anteriores em volumes iguais (100 mL de cada) e agitou-se. A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador *ORSAT*.

Preparação da solução de aspiração (a colocar no frasco de nivelamento)

Para preparar uma solução ácida de cloreto de sódio, dissolveram-se 44 g de cloreto de sódio comercial (*NaCl* – de massa molecular 58,44 g mol⁻¹ e da marca *Riedel-de Haën*[®]) em 156 mL de água desionizada, agitou-se e adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico comercial a 97 % (*H₂SO₄* – de massa molecular 98,08 g mol⁻¹ e da marca *Fluka*) e meia dúzia de gotas de solução de vermelho de metilo pró analítico (de massa molecular 269,29 g mol⁻¹ de marca *ChemSpider*). A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador *ORSAT*.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

4.1. Abordagem experimental

Devido à complexidade da rede de análises dos parâmetros a otimizar na eletrólise, optou-se por fazer uma bateria de testes para perceber o comportamento dos mesmos. É importante recordar que os parâmetros a serem otimizados são: natureza e concentração do eletrólito, tensão aplicada no processo e temperatura inicial do mesmo.

Assim, numa primeira fase, fez-se variar a concentração de eletrólito. Realizaram-se seis ensaios para concentrações de 0,1 a 0,6 M de NaOH , com intervalos iguais de 0,1 M, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma temperatura inicial de 25 °C.

Após análise e tratamento dos resultados, escolheu-se o melhor ensaio com base na conversão de carbono, no caudal volumétrico, na composição do gás produzido e na razão $\text{H}_2:\text{CO}$. Uma vez que não se conhece a melhor razão $\text{H}_2:\text{CO}$ para a maximização da produção de metanol com o catalisador a ser utilizado no projeto *GSYF* (recorde-se que, paralelamente, o parceiro do *LEPABE/FEUP* encontra-se a desenvolver um novo catalisador para o referido processo), considera-se a razão que mais se aproxima da razão estequiométrica para o processo de produção de metanol com o catalisador de referência $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, ou seja, uma razão $\text{H}_2:\text{CO}$ de 2, com um máximo de 5 % de CO_2 para aumentar a atividade do catalisador. De notar que as temperaturas e pressões teóricas (200 a 300 °C e 50 a 100 atm) em nada se aproximam das condições utilizadas experimentalmente. (*Speight, 2002 e Moulijn et. al., 2001*)

Assim, considera-se esta razão como sendo a razão ideal, levando a, experimentalmente, escolher os ensaios que mais se aproximam da mesma. No entanto, reforça-se que esta consideração se destina a tornar possível o desenrolar da otimização do processo de eletrólise sem depender da fase seguinte de produção de metanol. Desta forma, torna-se possível prosseguir com os ensaios experimentais, tendo sempre como base a razão $\text{H}_2:\text{CO}$ assumida como teórica.

Numa segunda fase, fez-se variar a temperatura inicial do processo para valores de 25 a 50 °C, com intervalos iguais de 5 °C. Nestes ensaios mantiveram-se constantes os restantes parâmetros: tensão aplicada constante e igual a 5 V e concentração de eletrólito anteriormente assumida como ótima, bem como o NaOH como eletrólito.

Numa terceira fase, fez-se variar a tensão aplicada ao processo para valores de 3 a 8 V, com intervalos iguais de 1 V. Nestes ensaios mantiveram-se constante os restantes parâmetros: temperatura inicial do processo e concentração de eletrólito anteriormente assumida como ótima, bem como o *NaOH* como eletrólito.

Resumidamente, o procedimento experimental explicado até então, encontra-se representado de um modo esquemático na **Figura 4.1.1**.

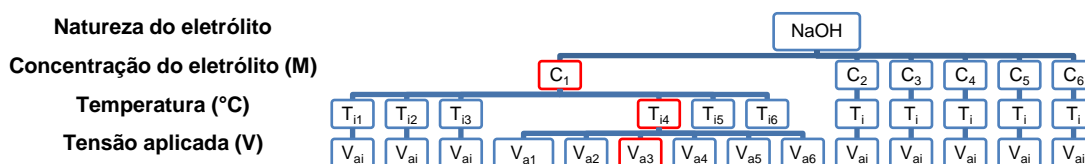


Figura 4.1.1. Esquematização dos ensaios a efetuar para variações de diversos parâmetros, com o uso de *NaOH*; A vermelho encontra-se representado genericamente o percurso após a escolha do melhor ensaio experimental

Considerando a **Figura 4.1.1.**, no caso da temperatura e/ou tensão aplicada ótimas (T_4 e/ou V_3) serem iguais a T_i e/ou V_i (condições iniciais dos ensaios), a otimização, no que concerne a estes três parâmetros, está efetuada. No caso das condições de temperatura e tensão não serem iguais, terá de se efetuar um novo ciclo para procurar um possível novo ótimo. Assim, se esta última condição se verificar, é necessário estudar as concentrações de eletrólito em redor do valor ótimo. Se não se verificar um novo ótimo, a otimização destes três parâmetros está efetuada. Novamente, caso se verifique uma nova concentração ótima, prossegue-se para o estudo da temperatura inicial do ensaio, e assim sucessivamente, até não se verificarem melhorias dos *outputs* do processo.

Posteriormente, efetuou-se uma nova otimização, seguindo a mesma lógica, usando como eletrólito o *KOH*. Iniciou-se a otimização pelo estudo da temperatura inicial de ensaio, seguindo-se o estudo da concentração do eletrólito e, por fim, da tensão aplicada. Do mesmo modo que foi efetuado para o *NaOH*, nesta fase fizeram-se novos ciclos de ensaio até atingir o ótimo global. De notar que sendo o *KOH* quimicamente semelhante ao *NaOH*, quer os valores otimizados quer os comportamentos da influência dos parâmetros não diferem muito. Deste modo, iniciou-se o estudo da influência do *KOH* pelos valores de otimização obtidos quando se utilizou *NaOH* como eletrólito. De notar também que nesta fase já são conhecidos os comportamentos dos parâmetros estudados no processo de eletrólise da água, pelo que não é necessário um número tão elevado de ensaios como os efetuados para o *NaOH*.

Na fase seguinte, comparou-se o melhor ensaio obtido com o uso de $NaOH$, com o melhor ensaio do estudo do KOH , com base nos *outputs* referidos anteriormente.

Por fim, testou-se o KVO_3 como catalisador na reação de eletrólise. Para tal, dissolveu-se o composto de vanádio numa solução aquosa de eletrólito. Assim, fez-se um estudo da percentagem de catalisador (para valores de 0,5 a 1,5 %, com intervalos iguais de 0,5 %) no eletrólito e nas condições reacionais que melhores resultados apresentam.

4.2. Recolha de resultados experimentais

Conforme referido anteriormente, numa primeira fase, fez-se variar a concentração de eletrólito. Realizaram-se seis ensaios (**E₁** a **E₆**), com duração de 2 h, para concentrações de 0,1 a 0,6 M de $NaOH$, com intervalos iguais de 0,1 M, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma temperatura inicial de 25 °C. Assim, na **Tabela 4.2.1.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da concentração de eletrólito, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo (m_{ai} , m_{af} , m_{ci} e m_{cf} , respetivamente), a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo (m_{ef}), a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito (T_i , T_f , pH_i , pH_f , κ_i e κ_f , respetivamente), bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio (V_{CO} , V_{CO_2} e V_{O_2} , respetivamente) absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.2.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente (I) e volume de gás total (Vol) e o tempo decorrido (t) a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.2.1. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*)

C (M)	0,1 (E ₁)	0,2 (E ₂)	0,3 (E ₃)	0,4 (E ₄)	0,5 (E ₅)	0,6 (E ₆)
m_{ai} (g)	15,85	17,76	15,83	17,71	15,74	17,71
m_{af} (g)	15,81	17,73	15,74	17,54	15,63	17,64
m_{ci} (g)	12,56	12,40	12,51	12,35	12,52	12,35
m_{cf} (g)	12,56	12,41	12,52	12,36	12,54	12,35
m_{ef} (g)	0,07	0,09	0,17	0,26	0,27	0,30
T_i (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
T_f (°C)	25,0	25,1	32,2	41,1	40,5	39,3
pH_i	12,3	12,9	12,9	13,3	13,3	13,3
pH_f	12,3	12,9	12,8	13,3	13,3	13,3
κ_i (mScm⁻¹)	20,9	41,0	58,2	75,7	99,9	120,8
κ_f (mScm⁻¹)	20,8	38,5	57,1	73,2	89,8	100,8
V_{CO} (mL)	2,2	4,1	4,6	4,8	4,4	3,0
V_{CO2} (mL)	2,5	1,6	1,4	1,3	1,6	1,7
V_{O2} (mL)	16,0	10,4	6,9	6,7	7,2	8,2

Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*)

C (M)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,1 (E ₁)	0	0,04	-	-
		0,04		8,00
	15	0,04	5	7,92
		0,04		7,96
		0,04		7,98
	30	0,04	5	7,88
		0,04		7,93
		0,04		7,90
	45	0,04	5	7,92
		0,04		7,91
		0,04		7,92
	60	0,04	5	7,88
		0,04		7,90
		0,04		7,90
	75	0,04	5	7,90
		0,04		7,90
	0,04		7,90	
90	0,04	5	7,90	
	0,04		7,90	

Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,1 (E ₁)	105	0,04	5	7,90
		0,04		7,90
		0,04		7,90
	120	0,04	5	7,90
		0,04		7,90
		0,04		7,90
0,2 (E ₂)	0	0,09	-	-
	15	0,09	5	4,17
		0,09		4,22
		0,09		4,19
	30	0,09	5	4,08
		0,09		4,10
		0,09		4,09
	45	0,09	5	4,10
		0,09		4,08
		0,09		4,09
	60	0,09	5	4,07
		0,09		4,05
		0,09		4,06
	75	0,09	5	4,07
		0,09		4,05
		0,09		4,06
	90	0,09	5	4,05
		0,09		4,07
0,09		4,06		
105	0,09	5	4,05	
	0,09		4,07	
	0,09		4,06	
120	0,09	5	4,07	
	0,09		4,05	
	0,09		4,06	
0,3 (E ₃)	0	1,33	-	-
	15	1,45	10	0,42
		1,45		0,43
		1,45		0,43
	30	1,70	10	0,37
		1,70		0,35
1,70		0,36		

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*) (*cont.*)

C (M)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,3 (E₃)		1,75		0,35
	45	1,75	10	0,33
		1,75		0,34
	60	1,75	10	0,28
		1,75	10	0,28
		1,75		0,28
	75	1,75	10	0,28
		1,75	10	0,28
		1,75		0,28
	90	1,75	10	0,28
		1,75	10	0,28
		1,75		0,28
105	1,75	10	0,28	
	1,75	10	0,28	
	1,75		0,28	
120	1,75	10	0,28	
	1,75	10	0,28	
	1,75		0,28	
0,4 (E₄)	0	1,96	-	-
		2,21		0,30
	15	2,21	10	0,28
		2,21		0,29
	30	2,27	10	0,23
		2,27	10	0,25
		2,27		0,24
	45	2,27	10	0,23
		2,27	10	0,25
		2,27		0,24
	60	2,27	10	0,25
		2,27	10	0,23
	2,27		0,24	
75	2,27	10	0,23	
	2,27	10	0,25	
	2,27		0,24	
90	2,27	10	0,25	
	2,27	10	0,23	
	2,27		0,24	
105	2,27	10	0,23	
	2,27	10	0,25	
	2,27		0,24	

Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,4 (E ₄)	120	2,27	10	0,23
		2,27		0,25
		2,27		0,24
0,5 (E ₅)	0	1,80	-	-
	15	2,01	10	0,37
		2,01		0,35
		2,01		0,36
	30	2,12	10	0,30
		2,12		0,32
		2,12		0,31
	45	2,25	10	0,27
		2,25		0,25
		2,25		0,26
	60	2,25	10	0,25
		2,25		0,27
		2,25		0,26
	75	2,25	10	0,25
		2,25		0,27
2,25		0,26		
90	2,25	10	0,27	
	2,25		0,25	
	2,25		0,26	
105	2,25	10	0,27	
	2,25		0,25	
	2,25		0,26	
120	2,25	10	0,25	
	2,25		0,27	
	2,25		0,26	
0,6 (E ₆)	0	1,58	-	-
	15	2,15	10	0,33
		2,15		0,35
		2,15		0,34
	30	2,15	10	0,32
		2,15		0,32
		2,15		0,32
45	2,15	10	0,28	
	2,15		0,28	
	2,15		0,28	
60	2,15	10	0,28	
	2,15		0,28	
	2,15		0,28	

Tabela 4.2.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*) (cont.)

C (M)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,6 (E ₆)	75	2,15	10	0,28
		2,15		0,28
		2,15		0,28
	90	2,15	10	0,28
		2,15		0,28
		2,15		0,28
	105	2,15	10	0,28
		2,15		0,28
		2,15		0,28
	120	2,15	10	0,28
		2,15		0,28
		2,15		0,28

Numa segunda fase, fez-se variar a temperatura inicial de ensaio. Realizaram-se cinco ensaios (E₇ a E₁₁), com duração de 2 h, para temperaturas iniciais de 30 a 50 °C, com intervalos iguais de 5 °C, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de eletrólito de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.2.3.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da temperatura inicial de ensaio, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.4.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total). De notar que o ensaio para uma temperatura inicial de 25 °C, tensão aplicada de 5 V e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.2.3. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*)

T _i (°C)	30 (E ₇)	35 (E ₈)	40 (E ₉)	45 (E ₁₀)	50 (E ₁₁)
m _{ai} (g)	15,16	15,58	17,07	17,19	17,49
m _{af} (g)	14,95	15,35	16,90	17,04	17,40
m _{ci} (g)	12,51	12,52	12,35	12,36	12,53
m _{cf} (g)	12,52	12,52	12,35	12,36	12,54
m _{ef} (g)	0,28	0,29	0,28	0,27	0,22
T _i (°C)	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0
T _f (°C)	41,6	43,0	44,5	45,0	45,1

Tabela 4.2.3. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	30 (E ₇)	35 (E ₈)	40 (E ₉)	45 (E ₁₀)	50 (E ₁₁)
pH _i	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
pH _f	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
κ_i (mScm ⁻¹)	86,2	93,7	97,8	100,8	119,6
κ_f (mScm ⁻¹)	72,5	81,8	89,9	89,2	96,4
V _{CO} (mL)	4,9	5,0	4,9	4,8	4,7
V _{CO2} (mL)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
V _{O2} (mL)	6,0	5,8	6,5	7,6	8,0

Tabela 4.2.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	
30 (E ₇)	0	1,65	-	-	
	15		1,82		0,32
			2,12	10	0,32
	30		2,04		0,28
			2,04	10	0,29
	45		2,18		0,27
			2,18	10	0,27
	60		2,24		0,27
			2,24	10	0,25
	75		2,36		0,23
			2,36	10	0,23
	90		2,36		0,23
			2,36	10	0,23
	105		2,36		0,23
			2,36	10	0,23
	120		2,36		0,23
		2,36	10	0,23	

Tabela 4.2.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
35 (E ₈)	0	1,93	-	-
	15	2,06	10	0,28
		2,06		0,28
	30	2,45	10	0,22
		2,45		0,23
	45	2,45	10	0,22
		2,45		0,23
	60	2,45	10	0,22
		2,45		0,23
	75	2,45	10	0,23
		2,45		0,23
	90	2,45	10	0,23
2,45		0,23		
105	2,45	10	0,23	
	2,45		0,23	
120	2,45	10	0,22	
	2,45		0,23	
40 (E ₉)	0	2,18	-	-
	15	2,33	10	0,25
		2,33		0,24
	30	2,46	10	0,22
		2,46		0,23
	45	2,46	10	0,22
		2,46		0,23
60	2,46	10	0,23	
	2,46		0,23	

Tabela 4.2.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
40 (E ₉)	75	2,46	10	0,22
		2,46		0,23
		2,46		0,23
	90	2,46	10	0,23
		2,46		0,22
		2,46		0,23
	105	2,46	10	0,23
		2,46		0,22
		2,46		0,23
	120	2,46	10	0,22
		2,46		0,23
		2,46		0,23
45 (E ₁₀)	0	1,76	-	-
	15	1,97	10	0,30
		1,97		0,30
		1,97		0,30
	30	2,18	10	0,27
		2,18		0,27
		2,18		0,27
	45	2,36	10	0,23
		2,36		0,25
		2,36		0,24
	60	2,47	10	0,23
		2,47		0,22
		2,47		0,23
	75	2,47	10	0,22
		2,47		0,23
2,47		0,23		
90	2,47	10	0,22	
	2,47		0,23	
	2,47		0,23	
105	2,47	10	0,23	
	2,47		0,22	
	2,47		0,23	
120	2,47	10	0,22	
	2,47		0,23	
	2,47		0,23	

Tabela 4.2.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	
50 (E ₁₁)	0	2,14	-	-	
	15		2,38		0,23
			2,38	10	0,23
			2,38		0,23
	30		2,48		0,22
			2,48	10	0,23
			2,48		0,23
	45		2,48		0,23
			2,48	10	0,22
			2,48		0,23
	60		2,48		0,22
			2,48	10	0,23
			2,48		0,23
	75		2,48		0,23
		2,48	10	0,22	
		2,48		0,23	
90		2,48		0,23	
		2,48	10	0,22	
		2,48		0,23	
105		2,48		0,22	
		2,48	10	0,23	
		2,48		0,23	
120		2,48		0,23	
		2,48	10	0,22	
		2,48		0,23	

Numa terceira fase, fez-se variar a tensão aplicada ao eletrolisador. Realizaram-se cinco ensaios (E₁₂ a E₁₆), com duração de 2 h, para tensões de 3 a 8 V, com intervalos iguais de 1 V, a uma temperatura inicial de 35 °C e uma concentração de eletrólito de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.2.5.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da tensão aplicada ao eletrolisador, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do ORSAT (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.6.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total). De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de 35 °C e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.2.5. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH)

V _a (V)	3 (E ₁₂)	4 (E ₁₃)	6 (E ₁₄)	7 (E ₁₅)	8 (E ₁₆)
m _{ai} (g)	15,19	15,21	16,69	16,97	16,87
m _{af} (g)	15,14	15,09	16,55	16,87	16,78
m _{ci} (g)	12,53	12,52	12,35	12,37	12,37
m _{cf} (g)	12,53	12,53	12,36	12,37	12,37
m _{ef} (g)	0,20	0,25	0,24	0,23	0,23
T _i (°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
T _f (°C)	25,0	35,1	43,8	44,2	44,6
pH _i	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
pH _f	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
κ _i (mScm ⁻¹)	92,3	93,1	92,0	92,7	91,7
κ _f (mScm ⁻¹)	80,1	80,8	79,8	80,5	79,2
V _{CO} (mL)	2,5	3,9	4,4	3,7	3,2
V _{CO2} (mL)	1,5	1,4	1,4	1,5	1,7
V _{O2} (mL)	8,0	6,4	6,5	7,0	7,4

Tabela 4.2.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (NaOH)

V _a (V)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
3 (E ₁₂)	0	0,27	-	-
	15	0,27	10	1,08
		0,27		1,09
	30	0,27	10	1,10
		0,27		1,09
	45	0,27	10	1,08
		0,27		1,09
	60	0,27	10	1,08
		0,27		1,09
	75	0,27	10	1,10
		0,27		1,09
	90	0,27	10	1,08
		0,27		1,09

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.2.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
3 (E ₁₂)	105	0,27	10	1,10
		0,27		1,08
		0,27		1,09
	120	0,27	10	1,10
		0,27		1,08
		0,27		1,09
4 (E ₁₃)	0	1,08	-	-
	15	1,10	10	0,48
		1,10		0,48
		1,10		0,48
	30	1,13	10	0,47
		1,13		0,47
		1,13		0,47
	45	1,13	10	0,47
		1,13		0,47
		1,13		0,47
	60	1,13	10	0,47
		1,13		0,47
		1,13		0,47
	75	1,13	10	0,47
		1,13		0,47
		1,13		0,47
	90	1,13	10	0,47
		1,13		0,47
1,13		0,47		
105	1,13	10	0,47	
	1,13		0,47	
	1,13		0,47	
120	1,13	10	0,47	
	1,13		0,47	
	1,13		0,47	
6 (E ₁₄)	0	1,64	-	-
	15	1,97	10	0,33
		1,97		0,32
		1,97		0,33
	30	2,18	10	0,30
		2,18		0,28
2,18		0,29		

Tabela 4.2.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	
6 (E ₁₄)		2,39		0,25	
	45	2,39	10	0,23	
		2,39		0,24	
	60		2,62		0,22
			2,62	10	0,22
			2,62		0,22
	75		2,62		0,22
			2,62	10	0,22
			2,62		0,22
	90		2,62		0,22
			2,62	10	0,22
			2,62		0,22
	105		2,62		0,22
			2,62	10	0,22
		2,62		0,22	
120		2,62		0,22	
		2,62	10	0,22	
		2,62		0,22	
7 (E ₁₅)	0	1,95	-	-	
	15		2,20		0,25
			2,20	10	0,27
			2,20		0,26
	30		2,53		0,22
			2,53	10	0,22
			2,53		0,22
	45		2,66		0,20
			2,66	10	0,20
			2,66		0,20
	60		2,66		0,20
			2,66	10	0,20
			2,66		0,20
	75		2,66		0,20
		2,66	10	0,20	
		2,66		0,20	
90		2,66		0,20	
		2,66	10	0,20	
		2,66		0,20	
105		2,66		0,20	
		2,66	10	0,20	
		2,66		0,20	

Tabela 4.2.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
7 (E ₁₅)		2,66		0,20
	120	2,66	10	0,20
		2,66		0,20
8 (E ₁₆)	0	2,03	-	-
		2,28		0,37
	15	2,28	10	0,38
		2,28		0,38
		2,54		0,32
	30	2,54	10	0,32
		2,54		0,32
		2,73		0,18
	45	2,73	10	0,20
		2,73		0,19
		2,73		0,20
	60	2,73	10	0,18
		2,73		0,19
		2,73		0,20
	75	2,73	10	0,18
	2,73		0,19	
	2,73		0,18	
90	2,73	10	0,20	
	2,73		0,19	
	2,73		0,20	
105	2,73	10	0,18	
	2,73		0,19	
	2,73		0,20	
120	2,73	10	0,18	
	2,73		0,19	

Em seguida, iniciou-se novamente o ciclo de otimização dos parâmetros. Assim, fez-se variar a concentração do eletrólito. Realizaram-se mais dois ensaios (E₁₇ e E₁₈), com duração de 2 h, para concentrações de 0,3 e 0,5 M, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma temperatura inicial de 35 °C.

Assim, na **Tabela A.1.** (em anexo) encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da concentração do eletrólito, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigênio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela A.2.** (em anexo) lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total). De notar que o ensaio para uma concentração de eletrólito de 0,4 M, tensão aplicada de 5 V e temperatura inicial de 35 °C já foi referido em tabelas anteriores.

A fase seguinte consistiu no estudo da influência dos três parâmetros em estudo, com o uso de *KOH* como eletrólito. Numa primeira fase, fez-se variar a temperatura inicial de ensaio. Realizaram-se três ensaios (**E₁₉** a **E₂₁**), com duração de 2 h, para temperaturas iniciais de 25 a 35 °C, com intervalos iguais de 5 °C, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de eletrólito de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.2.7.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da temperatura inicial de ensaio, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigênio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.8.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

Tabela 4.2.7. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*KOH*)

T_i (°C)	25 (E₁₉)	30 (E₂₀)	35 (E₂₁)
m_{ai} (g)	14,92	16,21	14,98
m_{af} (g)	14,89	16,15	14,93
m_{ci} (g)	12,52	12,37	12,51
m_{cf} (g)	12,52	12,38	12,52
m_{ef} (g)	0,24	0,25	0,25
T_i (°C)	25,0	30,0	35,0
T_f (°C)	34,9	40,5	43,6
pH_i	13,4	13,4	13,4
pH_f	13,4	13,4	13,4
κ_i (mScm⁻¹)	79,7	81,6	84,0
κ_f (mScm⁻¹)	77,2	79,7	78,2
V_{CO} (mL)	3,4	4,2	4,0
V_{CO2} (mL)	1,5	1,5	1,5
V_{O2} (mL)	6,9	6,7	6,8

Tabela 4.2.8. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH)

T _i (°C)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
25 (E ₁₉)	0	1,08	-	-
	15	1,25	10	0,50
		1,25		0,50
	30	1,27	10	0,48
		1,27		0,48
	45	1,31	10	0,45
		1,31		0,46
	60	1,41	10	0,42
		1,41		0,41
	75	1,41	10	0,42
		1,41		0,41
	90	1,41	10	0,42
1,41		0,41		
105	1,41	10	0,42	
	1,41		0,41	
120	1,41	10	0,42	
	1,41		0,41	
30 (E ₂₀)	0	1,09	-	-
	15	1,30	10	0,50
		1,30		0,51
	30	1,45	10	0,45
		1,45		0,44
	45	1,59	10	0,38
1,59		0,39		
60	1,62	10	0,37	
	1,62		0,37	

Tabela 4.2.8. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH) (cont.)

T _i (°C)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
30 (E ₂₀)	75	1,62	10	0,37
		1,62		0,37
		1,62		0,37
	90	1,62	10	0,37
		1,62		0,37
		1,62		0,37
	105	1,62	10	0,37
		1,62		0,37
		1,62		0,37
	120	1,62	10	0,37
		1,62		0,37
		1,62		0,37
35 (E ₂₁)	0	1,29	-	-
	15	1,43	10	0,48
		1,43		0,48
		1,43		0,48
	30	1,67	10	0,37
		1,67		0,35
		1,67		0,36
	45	1,67	10	0,37
		1,67		0,35
		1,67		0,36
	60	1,67	10	0,37
		1,67		0,35
		1,67		0,36
	75	1,67	10	0,37
		1,67		0,35
1,67		0,36		
90	1,67	10	0,37	
	1,67		0,35	
	1,67		0,36	
105	1,67	10	0,37	
	1,67		0,35	
	1,67		0,36	
120	1,67	10	0,37	
	1,67		0,35	
	1,67		0,36	

Numa segunda fase, fez-se variar a concentração de eletrólito. Realizaram-se dois ensaios (E_{22} e E_{23}), com duração de 2 h, para concentrações de eletrólito de 0,5 e 0,6 M, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma temperatura inicial de 30 °C. Assim, na **Tabela 4.2.9.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da concentração de eletrólito, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do ORSAT (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.10.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total). De notar que o ensaio para uma concentração de eletrólito de 0,4 M, tensão aplicada de 5 V e temperatura inicial de 30 °C já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.2.9. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da concentração de eletrólito (KOH)

C (M)	0,5 (E_{22})	0,6 (E_{23})
m_{ai} (g)	16,17	14,92
m_{af} (g)	16,07	14,85
m_{ci} (g)	12,37	12,53
m_{cf} (g)	12,38	12,55
m_{ef} (g)	0,33	0,36
T_i (°C)	30,0	30,0
T_f (°C)	42,8	41,8
pH _i	13,4	13,4
pH _f	13,4	13,4
κ_i (mScm ⁻¹)	88,2	89,7
κ_f (mScm ⁻¹)	84,4	80,5
V_{CO} (mL)	4,4	3,8
V_{CO_2} (mL)	1,4	1,5
V_{O_2} (mL)	6,4	6,9

Tabela 4.2.10. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da concentração de eletrólito (KOH)

C (M)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,5 (E ₂₂)	0	2,05	-	-
	15	2,16	10	0,37
		2,16		0,37
	30	2,16	10	0,37
		2,18		0,35
	45	2,18	10	0,37
		2,18		0,36
	60	2,20	10	0,32
		2,20		0,33
	75	2,20	10	0,33
		2,20		0,32
	90	2,20	10	0,33
2,20		0,32		
105	2,20	10	0,33	
	2,20		0,33	
120	2,20	10	0,32	
	2,20		0,33	
120	2,20	10	0,33	
	2,20		0,32	
0,6 (E ₂₃)	0	1,57	-	-
	15	1,66	10	0,45
		1,66		0,43
	30	1,66	10	0,44
		1,78		0,42
	45	1,78	10	0,40
		1,78		0,41
60	1,87	10	0,38	
	1,87		0,37	
60	1,87	10	0,38	
	1,94		0,37	
60	1,94	10	0,35	
	1,94		0,36	

Tabela 4.2.10. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da concentração de eletrólito (KOH) (cont.)

C (M)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,6 (E₂₃)	75	1,94	10	0,35
		1,94		0,37
		1,94		0,36
	90	1,94	10	0,37
		1,94		0,35
		1,94		0,36
	105	1,94	10	0,37
		1,94		0,35
		1,94		0,36
	120	1,94	10	0,35
		1,94		0,37
		1,94		0,36

Numa terceira fase, fez-se variar a tensão aplicada. Realizaram-se dois ensaios (**E₂₄** e **E₂₅**), com duração de 2 h, para tensões aplicadas de 4 e 6 V, a uma temperatura inicial de 30 °C e uma concentração de eletrólito de 0,5 M. Assim, na **Tabela 4.2.11.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da tensão aplicada, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.12.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total). De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de 30 °C e concentração de eletrólito de 0,5 M já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.2.11. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da tensão aplicada (KOH)

V_a (V)	4 (E₂₄)	6 (E₂₅)
m_{ai} (g)	14,97	15,87
m_{af} (g)	14,90	15,81
m_{ci} (g)	12,53	12,35
m_{cf} (g)	12,53	12,35
m_{ef} (g)	0,33	0,32
T_i (°C)	30,0	30,0
T_f (°C)	41,9	43,0

Tabela 4.2.11. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da variação da tensão aplicada (KOH) (cont.)

V_a (V)	4 (E ₂₄)	6 (E ₂₅)
pH _i	13,4	13,4
pH _f	13,4	13,4
κ_i (mScm ⁻¹)	87,8	88,7
κ_f (mScm ⁻¹)	83,9	84,1
V _{CO} (mL)	4,0	3,5
V _{CO2} (mL)	1,6	1,5
V _{O2} (mL)	6,5	6,6

Tabela 4.2.12. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (KOH)

V_a (V)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
4 (E ₂₄)	0	1,54	-	-
	15	1,60	10	0,47
		1,60		0,46
	30	1,82	10	0,38
		1,82		0,39
	45	1,88	10	0,37
		1,88		0,38
	60	2,00	10	0,35
		2,00		0,35
	75	2,00	10	0,35
		2,00		0,35
	90	2,00	10	0,35
		2,00		0,35
	105	2,00	10	0,35
		2,00		0,35
120	2,00	10	0,35	
	2,00		0,35	

Tabela 4.2.12. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da tensão aplicada (KOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
6 (E ₂₅)	0	1,39	-	-
	15	1,63	10	0,45
		1,63		0,47
		1,63		0,46
	30	1,82	10	0,42
		1,82		0,40
		1,82		0,41
	45	2,10	10	0,35
		2,10		0,35
		2,10		0,35
	60	2,23	10	0,32
		2,23		0,33
		2,23		0,33
	75	2,23	10	0,32
		2,23		0,33
2,23		0,33		
90	2,23	10	0,32	
	2,23		0,33	
	2,23		0,33	
105	2,23	10	0,32	
	2,23		0,33	
	2,23		0,33	
120	2,23	10	0,32	
	2,23		0,33	
	2,23		0,33	

Em seguida, iniciou-se novamente o ciclo de otimização dos parâmetros. Assim, fez-se variar a temperatura inicial de ensaio. Realizaram-se mais dois ensaios (E₂₆ a E₂₇), com duração de 2 h, para temperaturas iniciais de 25 e 35 °C, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de eletrólito de 0,5 M. Assim, na **Tabela A.3.** (em anexo) encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da temperatura inicial de ensaio, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do ORSAT (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela A.4.** (em anexo) lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

De notar que o ensaio para uma temperatura inicial de 30 °C, tensão aplicada de 5 V e concentração de eletrólito de 0,5 M já foi referido em tabelas anteriores.

Na fase seguinte, iniciou-se o estudo da capacidade catalítica do KVO_3 na eletrólise da água. Para tal, fez-se variar a percentagem de KVO_3 , dissolvendo diferentes quantidades deste no eletrólito alcalino ($NaOH$). Realizaram-se três ensaios (E_{28} a E_{30}), com duração de 2 h, para percentagens de KVO_3 de 0,5 a 1,5 %, com intervalos iguais de 0,5 %, para uma temperatura inicial de 35 °C, uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de eletrólito de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.2.13.** encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da percentagem de KVO_3 , desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigénio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela 4.2.14.** lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

Tabela 4.2.13. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito

% KVO_3 (%)	0,5 (E_{28})	1,0 (E_{29})	1,5 (E_{30})
m_{ai} (g)	14,74	14,64	14,66
m_{af} (g)	14,35	14,03	14,01
m_{ci} (g)	12,54	12,52	12,59
m_{cf} (g)	12,59	12,52	12,59
m_{ef} (g)	0,73	1,41	1,90
T_i (°C)	35,0	35,0	35,0
T_f (°C)	43,1	43,5	43,9
pH _i	13,0	12,9	12,9
pH _f	13,0	12,9	12,9
κ_i (mScm ⁻¹)	82,4	78,3	76,4
κ_f (mScm ⁻¹)	75,4	68,6	63,6
V_{CO} (mL)	4,1	2,5	2,2
V_{CO_2} (mL)	1,7	8,7	9,1
V_{O_2} (mL)	6,2	6,8	7,1

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.2.14. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito

% KVO_3 (%)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,5 (E_{28})	0	2,28	-	-
	15	2,47	10	0,27
		2,47		0,25
	30	2,47	10	0,26
		2,54		0,25
	45	2,54	10	0,25
		2,54		0,25
	60	2,62	10	0,22
		2,62		0,22
	75	2,62	10	0,22
		2,62		0,22
	90	2,62	10	0,22
		2,62		0,22
	105	2,62	10	0,22
2,62		0,22		
120	2,62	10	0,22	
	2,62		0,22	
1,0 (E_{29})	0	2,01	-	-
	15	2,28	10	0,35
		2,28		0,33
	30	2,28	10	0,34
		2,46		0,32
	45	2,46	10	0,30
		2,46		0,31
	60	2,65	10	0,27
		2,65		0,27
	60	2,65	10	0,27
		2,80		0,20
	60	2,80	10	0,22
		2,80		0,21

Tabela 4.2.14. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito (cont.)

% KVO_3 (%)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
1,0 (E_{29})	75	2,80	10	0,20
		2,80		0,22
		2,80		0,21
	90	2,80	10	0,20
		2,80		0,22
		2,80		0,21
	105	2,80	10	0,22
		2,80		0,20
		2,80		0,21
	120	2,80	10	0,22
		2,80		0,20
		2,80		0,21
1,5 (E_{30})	0	1,98	-	-
	15	2,29	10	0,30
		2,29		0,28
		2,29		0,29
	30	2,62	10	0,25
		2,62		0,25
		2,62		0,25
	45	2,92	10	0,20
		2,92		0,20
		2,92		0,20
	60	2,92	10	0,20
		2,92		0,20
2,92		0,20		
75	2,92	10	0,20	
	2,92		0,20	
	2,92		0,20	
90	2,92	10	0,20	
	2,92		0,20	
	2,92		0,20	
105	2,92	10	0,20	
	2,92		0,20	
	2,92		0,20	
120	2,92	10	0,20	
	2,92		0,20	
	2,92		0,20	

Por fim, estudou-se a reprodutibilidade do processo de eletrólise da água. Para tal, realizaram-se quatro ensaios (E_{31} a E_{34}), reproduzindo as mesmas condições experimentais, com duração de 2 h, para uma temperatura inicial de 35 °C, uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de eletrólito de 0,4 M. Assim, na **Tabela A.5.** (em anexo) encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo da reprodutibilidade do processo, desde as massas iniciais e finais do ânodo e do cátodo, a massa final do eletrólito após evaporação do mesmo, a temperatura, o pH e a condutividade iniciais e finais do eletrólito, bem como os volumes de monóxido e dióxido de carbono e oxigênio absorvidos pelas soluções do *ORSAT* (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL). Por sua vez, a **Tabela A.6.** (em anexo) lista os valores obtidos de intensidade de corrente e volume de gás total e o tempo decorrido a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

4.3. Tratamento de resultados

Existem *outputs* importantes que requerem cálculos prévios, como é o caso do caudal de gases produzidos, a energia consumida no processo, as perdas de massa nos elétrodos, a composição dos gases produzidos e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas. Deste modo, em seguida encontram-se as expressões necessárias para o cálculo dos *outputs* referidos.

O caudal volumétrico de gases produzido (Q_v) foi determinado recorrendo à expressão [4.1].

$$Q_v = \frac{\text{Vol}}{t} \quad [4.1]$$

Onde **Vol** representa o volume medido na proveta e **t** o tempo que demorou esse volume a ser percorrido.

Um parâmetro importante é a energia consumida (E_c) no processo, calculada a partir da expressão [4.2] (Rodrigues, 2013a).

$$E_c = \frac{I.V.t}{\text{Vol}} \quad [4.2]$$

Onde **I** representa a intensidade de corrente medida na fonte de alimentação e **V** a tensão aplicada no eletrolisador.

Como já referido, em todos os ensaios efetuados, foram pesados ambos os elétrodos de grafite antes de cada ensaio e após as 2 h de realização do mesmo. Com estas pesagens, é possível o cálculo do desgaste dos elétrodos (perda de massa), ânodo e cátodo, ao fim das 2 h de ensaio, através das expressões [4.3] e [4.4], respetivamente. Também foi calculada a perda de massa global dos elétrodos (PM), através da expressão [4.5], a percentagem de perda de massa do ânodo ($\%PM_a$), pela expressão [4.6], e da percentagem de conversão de carbono ($\%Conv_c$), através da expressão [4.8].

$$PM_a = m_{ai} - m_{af} \quad [4.3]$$

$$GM_c = m_{cf} - m_{ci} \quad [4.4]$$

$$PM = (m_{ai} + m_{ci}) - (m_{af} + m_{cf}) \quad [4.5]$$

$$\%PM_a = \frac{PM_a}{m_{ai}} \times 100 \quad [4.6]$$

Onde PM_a representa a perda de massa ocorrida no ânodo, GM_c o ganho de massa ocorrida no cátodo, m_{ai} representa a massa inicial do eletrodo de grafite que se comporta como ânodo, m_{ci} a massa inicial do eletrodo de grafite que se comporta como cátodo, m_{af} a massa final do eletrodo de grafite que se comporta como ânodo, m_{cf} a massa final do eletrodo de grafite que se comporta como cátodo.

No processo de produção do gás de síntese, existem duas fontes de carbono no início da reação, que são o ânodo e o cátodo. No entanto, sendo o ânodo o responsável pela oxidação do carbono pelo oxigénio, verifica-se que, além da formação do monóxido e dióxido de carbono, existem pequenas partículas de carbono que são libertadas e são conduzidas para o cátodo (aumentando ligeiramente a sua massa). Parte dessas partículas acabam também por ser depositadas no eletrólito. Assim, para o cálculo da percentagem de conversão foi necessário descrever o balanço de massa ao carbono e calcular a massa de carbono que reagiu, segundo a expressão [4.7].

$$m_{ai} = m_{af} + (m_{cf} - m_{ci}) + m_{dep} + m_r \quad [4.7]$$

Onde m_r representa a massa de carbono que reagiu para formar monóxido e dióxido de carbono e m_{dep} a massa de carbono depositada no eletrólito.

$$\% Conv_c = \frac{m_r}{m_{ai} - m_{af}} \times 100 \quad [4.8]$$

O cálculo da composição do gás produzido é efetuado com base nos volumes obtidos, para cada componente gasoso analisado, pelo analisador *ORSAT*. Uma vez que o analisador não permite a determinação do hidrogénio, a sua composição foi assumida como sendo o único componente restante no gás analisado. Assim, recorrendo às expressões [4.9] a [4.12] foi possível determinar a composição do gás analisado.

$$\%CO = \frac{V_{CO}}{V_T} \times 100 \quad [4.9]$$

$$\%CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V_T} \times 100 \quad [4.10]$$

$$\%O_2 = \frac{V_{O_2}}{V_T} \times 100 \quad [4.11]$$

$$\%H_2 = 100 - \%CO - \%CO_2 - \%O_2 \quad [4.12]$$

Onde $\%CO$, $\%CO_2$, $\%O_2$ e $\%H_2$ representam as composições em monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigénio e hidrogénio do gás produzido, respetivamente e V_T o volume total de amostra analisada (65 mL).

O cálculo da razão $H_2:CO$ é efetuado recorrendo à expressão [4.13].

$$\text{Razão } H_2:CO = \frac{\%H_2}{\%CO} \quad [4.13]$$

Como referido no **Capítulo 3**, a massa de carbono depositada é calculada recorrendo à evaporação do mesmo volume de solução de eletrólito após a eletrólise. De notar que, é necessário efetuar este processo para as diferentes concentrações e natureza da solução de eletrólito, pois a quantidade de composto inorgânico (eletrólito) é diferente para cada concentração do mesmo. Assim, o cálculo da massa de carbono depositada é dado pela expressão [4.14].

$$m_{dep} = m_{ef} - m_{eij} \quad [4.14]$$

Onde m_{eij} representa a massa de composto inorgânico (eletrólito de concentração j) antes do início da eletrólise (para o volume admitido ao eletrolisador – 9,8 mL), e m_{ef} a massa sólida (composto inorgânico e partículas de carbono depositadas em solução) após a reação de eletrólise.

O cálculo de m_{eij} foi efetuado recorrendo à expressão [4.15].

$$m_{eij} = \frac{9,8}{100} \times m_e \quad [4.15]$$

Onde m_e representa a massa de eletrólito necessária para preparar uma solução de eletrólito de determinada concentração num balão volumétrico de 100 mL.

Assim, na **Tabela 4.3.1.** encontra-se os diversos valores de m_{eij} e m_e , para as diversas concentrações de eletrólito (as soluções de eletrólito foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL).

Tabela 4.3.1. Massa de eletrólito contido no eletrolisador, para cada um dos tipos de eletrólitos e catalisador, e para cada uma das respetivas concentrações

Tipo de composto inorgânico	C (M)	m_e (g)	m_{eij} (g) [4.15]
NaOH	0,1	0,40	0,0392
	0,2	0,80	0,0784
	0,3	1,20	0,1176
	0,4	1,60	0,1568
	0,5	2,00	0,1960
	0,6	2,40	0,2352
KOH	0,4	2,24	0,2195
	0,5	2,81	0,2754
	0,6	3,37	0,3303
NaOH (+ % KVO ₃)	0,4 (+ 0,5 %)	5,42	0,5316
	0,4 (+ 1,0 %)	9,33	0,9147
	0,4 (+ 1,5 %)	13,18	1,2918

O cálculo do desvio padrão (σ) é necessário para conhecer a variabilidade dos ensaios. Para tal, recorre-se à expressão [4.16].

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^n (x_l - \bar{x})^2}{n-1}} \quad [4.16]$$

Onde n representa o número de ensaios, l o número de um ensaio específico, x o parâmetro que se pretende conhecer a variabilidade e \bar{x} a média do parâmetro que se pretende conhecer a variabilidade.

Após referência às expressões que permitem o cálculo de *outputs* importantes na análise do processo de eletrólise da água, iniciar-se a aplicação das mesmas para os ensaios efetuados.

Assim, conforme referido anteriormente, numa primeira fase, fez-se variar a concentração de eletrólito, através da realização de seis ensaios (**E₁** a **E₆**), com duração de 2 h, para concentrações de 0,1 a 0,6 M de *NaOH*, com intervalos iguais de 0,1 M, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma temperatura inicial de 25 °C. Assim, na **Tabela 4.3.2.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono, as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.3.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo.

Tabela 4.3.2. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*)

C (M)	0,1 (E₁)	0,2 (E₂)	0,3 (E₃)	0,4 (E₄)	0,5 (E₅)	0,6 (E₆)
PM_a (g) [4.3]	0,04	0,03	0,09	0,17	0,11	0,07
GM_c (g) [4.4]	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00
PM (g) [4.5]	0,04	0,02	0,08	0,16	0,09	0,07
%PM_a (%) [4.6]	0,25	0,17	0,57	0,96	0,70	0,40
m_{dep} (g) [4.14]	0,0308	0,0116	0,0524	0,1032	0,0740	0,0648
m_r (g) [4.7]	0,0092	0,0084	0,0276	0,0568	0,0160	0,0052
% Conv_c (%) [4.8]	23,00	28,00	30,67	33,41	14,55	7,43
%CO (%) [4.9]	3,4	6,3	7,1	7,4	6,8	4,6
%CO₂ (%) [4.10]	3,8	2,5	2,2	2,0	2,5	2,6
%O₂ (%) [4.11]	24,6	16,0	10,6	10,3	11,1	12,6
%H₂ (%) [4.12]	68,2	75,2	80,2	80,3	79,7	80,2
Razão H₂:CO [4.13]	20,14	11,93	11,33	10,88	11,77	17,37

Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*)

C (M)	t_e (min)	Q_v (mL.min⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL⁻¹) [4.2]
0,1 (E₁)	15	0,625	8,000
		0,632	7,917
		0,628	7,958
	30	0,626	7,983
		0,634	7,883
		0,630	7,933
	45	0,633	7,900
		0,632	7,917
		0,632	7,908

Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,1 (E ₁)	60	0,632	7,917
		0,634	7,883
		0,633	7,900
	75	0,633	7,900
		0,633	7,900
		0,633	7,900
	90	0,633	7,900
		0,633	7,900
		0,633	7,900
	105	0,633	7,900
		0,633	7,900
		0,633	7,900
120	0,633	7,900	
	0,633	7,900	
	0,633	7,900	
0,2 (E ₂)	15	1,200	9,375
		1,186	9,488
		1,193	9,431
	30	1,224	9,188
		1,220	9,225
		1,222	9,206
	45	1,220	9,225
		1,224	9,188
		1,222	9,206
	60	1,230	9,150
		1,235	9,113
		1,232	9,131
75	1,230	9,150	
	1,235	9,113	
	1,232	9,131	
90	1,235	9,113	
	1,230	9,150	
	1,232	9,131	
105	1,235	9,113	
	1,230	9,150	
	1,232	9,131	
120	1,230	9,150	
	1,235	9,113	
	1,232	9,131	

Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,3 (E ₃)	15	24,000	30,208
		23,077	31,417
		23,538	30,813
	30	27,273	31,167
		28,571	29,750
		27,922	30,458
	45	28,571	30,625
		30,000	29,167
		29,286	29,896
	60	35,294	24,792
		35,294	24,792
		35,294	24,792
75	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
90	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
105	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
120	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
	35,294	24,792	
0,4 (E ₄)	15	33,333	33,150
		35,294	31,308
		34,314	32,229
	30	42,857	26,483
		40,000	28,375
		41,429	27,429
45	42,857	26,483	
	40,000	28,375	
	41,429	27,429	
60	40,000	28,375	
	42,857	26,483	
	41,429	27,429	
75	42,857	26,483	
	40,000	28,375	
	41,429	27,429	

Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,4 (E ₄)	90	40,000	28,375
		42,857	26,483
		41,429	27,429
	105	42,857	26,483
		40,000	28,375
		41,429	27,429
	120	42,857	26,483
		40,000	28,375
		41,429	27,429
0,5 (E ₅)	15	27,273	36,850
		28,571	35,175
		27,922	36,013
	30	33,333	31,800
		31,579	33,567
		32,456	32,683
	45	37,500	30,000
		40,000	28,125
		38,750	29,063
	60	40,000	28,125
		37,500	30,000
		38,750	29,063
75	40,000	28,125	
	37,500	30,000	
	38,750	29,063	
90	37,500	30,000	
	40,000	28,125	
	38,750	29,063	
105	37,500	30,000	
	40,000	28,125	
	38,750	29,063	
120	40,000	28,125	
	37,500	30,000	
	38,750	29,063	
0,6 (E ₆)	15	30,000	35,833
		28,571	37,625
		29,286	36,729
	30	31,579	34,042
		31,579	34,042

Tabela 4.3.3. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*) (cont.)

C (M)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,6 (E ₆)	45	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458
	60	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458
	75	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458
	90	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458
	105	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458
	120	35,294	30,458
		35,294	30,458
		35,294	30,458

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.2. e 4.3.3. podem ser representados graficamente.

Deste modo, nas Figuras 4.3.1. a 4.3.3. estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*, 25 °C e 5 V).

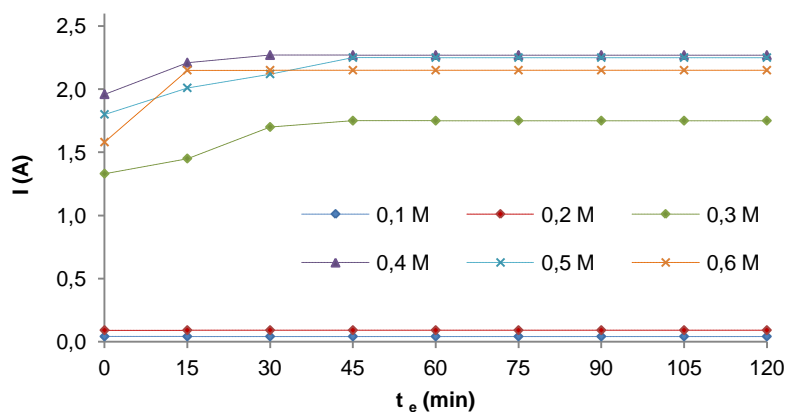


Figura 4.3.1. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*)

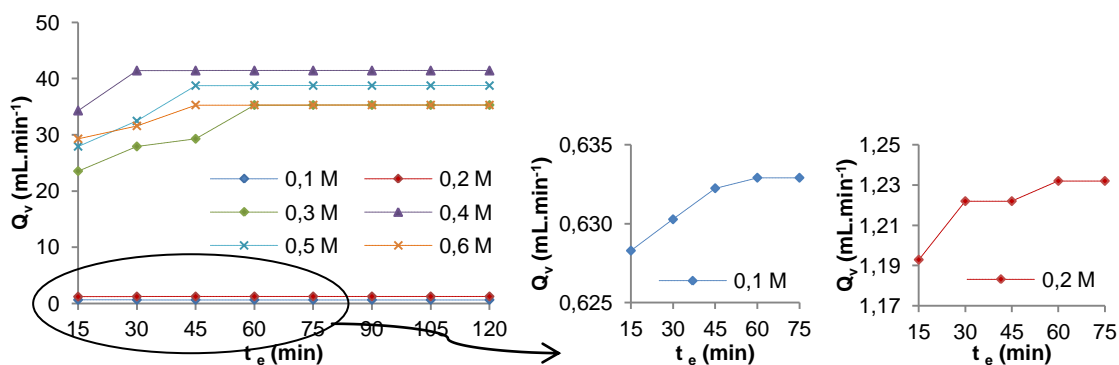


Figura 4.3.2. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*)

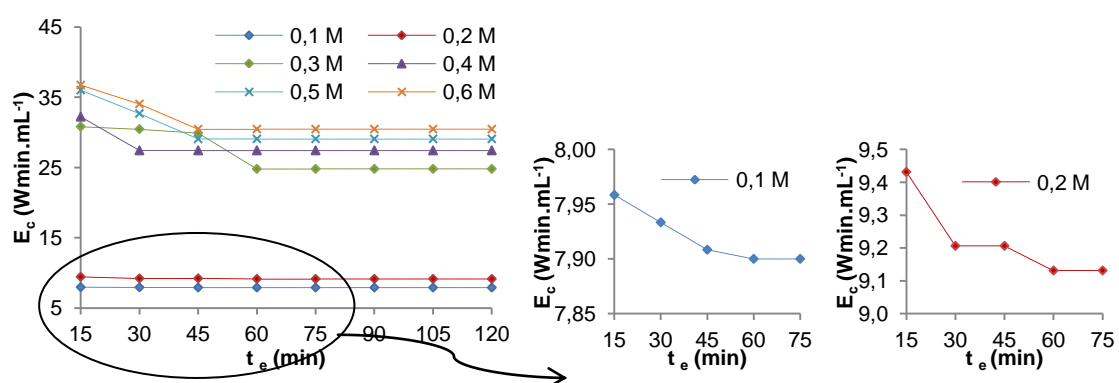


Figura 4.3.3. Comportamento da energia consumida no processo ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*)

Pela análise da **Figura 4.3.1**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente mantém-se constante para concentrações de eletrólito de 0,1 e 0,2 M, e aumenta até atingir a estabilização para as restantes concentrações de eletrólito estudadas.

Na **Figura 4.3.2**, verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.3**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.1** a **4.3.3**, verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para concentrações de 0,4 M verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.4**, estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas concentrações de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*, 25 °C e 5 V).

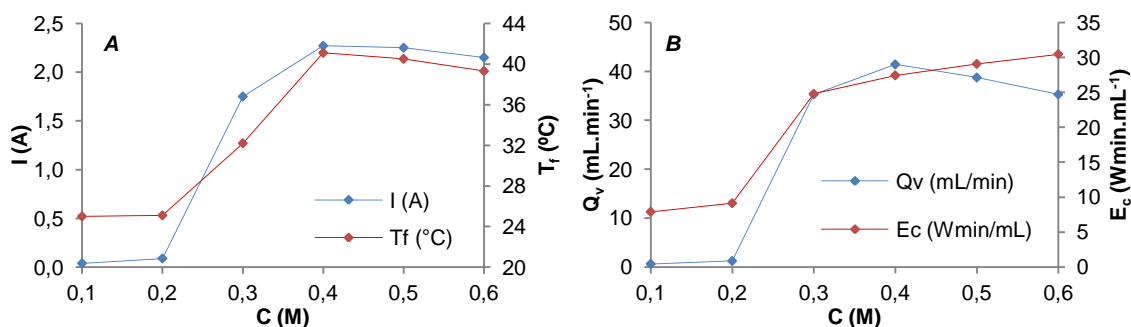


Figura 4.3.4. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.4. A.** verifica-se que, à medida que a concentração de eletrólito aumenta, a intensidade de corrente, após 2 h de reação, aumenta até uma concentração de 0,4 M, diminuindo de seguida para concentrações mais elevadas. Deste modo, verifica-se um máximo de intensidade de corrente quando se utiliza uma concentração de 0,4 M e igual a 2,27 A.

A transformação de energia elétrica em energia sob a forma de calor provocada pela eletrólise está inteiramente refletida na intensidade de corrente. Por este motivo, a temperatura final do eletrólito, após 2 h de reação, apresenta o mesmo comportamento que a intensidade de corrente, verificando-se uma transformação em energia sob a forma de calor mais acentuada aos 0,4 M de eletrólito. Neste ponto, a temperatura final do eletrólito é igual a 41,1 °C.

O aumento da intensidade de corrente leva a um maior caudal de gás produzido, comportamento que se verifica pela análise da **Figura 4.3.4. B.** Assim, quanto maior for a intensidade de corrente maior é o caudal de gás produzido, logo verifica-se um aumento do caudal até uma concentração de 0,4 M, diminuindo de seguida para concentrações mais elevadas. Deste modo, o caudal máximo verifica-se a uma concentração de 0,4 M e tem um valor aproximadamente igual a 41,4 mL.min⁻¹.

No que respeita à energia consumida no processo, esta aumenta continuamente à medida que a concentração de eletrólito aumenta. Este aumento da energia consumida não é favorável pois acarreta custos mais elevados. No entanto, seria necessário fazer uma avaliação económica do processo, tendo em conta o valor quantitativo e qualitativo dos produtos obtidos como receita. Neste trabalho não se efetuaram balanços económicos dado que ainda se trata de uma fase preliminar.

Na **Figura 4.3.5.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, $25\text{ }^\circ C$ e 5 V).

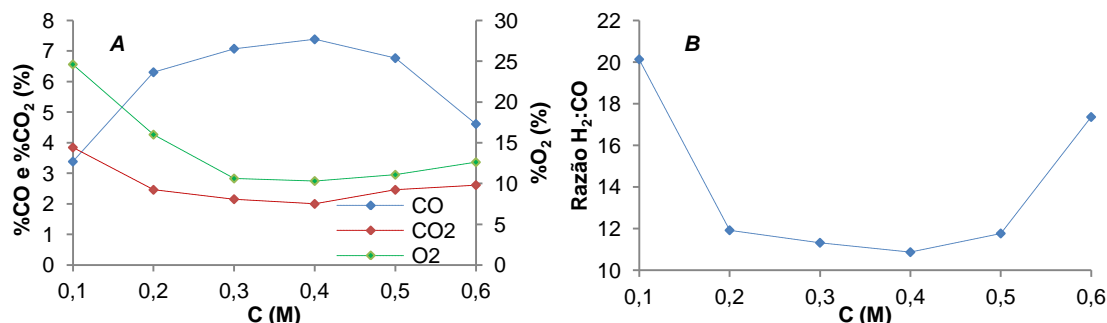


Figura 4.3.5. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão $H_2:CO$ (B) no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.5. A.** verifica-se um aumento da formação de monóxido de carbono, ao fim de 2 h de reação, à medida que a concentração de eletrólito aumenta até uma concentração de 0,4 M, diminuindo de seguida para concentrações mais elevadas. Deste modo, maximiza-se a formação de monóxido de carbono, a um valor de 7,4 %, para uma concentração de eletrólito de 0,4 M. De modo inverso, a formação de oxigênio e dióxido de carbono diminui à medida que se aumenta a concentração de eletrólito até aos 0,4 M, aumentando de seguida para concentrações mais elevadas. Os valores mínimos de oxigênio e dióxido de carbono obtidos são de 10,3 % e 2,0 %, respetivamente.

Neste processo, o oxigênio é oxidado a monóxido de carbono e, este último, na presença de mais oxigênio, é oxidado a dióxido de carbono. Deste modo, e tendo em consideração as reações (2.15), (2.21) e (2.32), ocorridas no ânodo, verifica-se que a oxidação completa é favorecida quando estamos na presença de caudais de gases mais baixos (por exemplo, para concentrações de eletrólito de 0,1 e 0,2 M). A razão encontrada para este comportamento reside no fato das bolhas de oxigênio serem formadas lentamente na superfície do eletrodo de grafite, o que leva a um tempo de residência mais elevado antes do desprendimento das mesmas da superfície, permitindo o favorecimento da oxidação completa do carbono.

Por outro lado, o aumento do caudal de gases, leva ao aumento da formação de monóxido de carbono, face às restantes espécies libertadas no ânodo. Deste modo, o oxigénio tem um menor tempo de residência na superfície do eletrodo, o que leva ao não favorecimento da reação de oxidação completa, favorecendo a reação de formação do monóxido de carbono. A diminuição do teor de oxigénio também ocorre, como seria de esperar, uma vez que este se vai convertendo em monóxido de carbono, progressivamente. Portanto, além de não haver tempo suficiente, também não há quantidade suficiente de oxigénio para se formar dióxido de carbono.

Pela análise da **Figura 4.3.5. B.** verifica-se uma diminuição da razão $H_2:CO$, ao fim de 2 h de reação, à medida que se aumenta a concentração de eletrólito até uma concentração de 0,4 M, aumentando de seguida para concentrações mais elevadas. Este comportamento é corroborado pela formação de monóxido de carbono, uma vez que quanto maior for a composição em monóxido de carbono menor será a razão $H_2:CO$ (pois o teor em hidrogénio é tirado por diferença dos restantes gases). Deste modo, minimiza-se a razão $H_2:CO$ para concentrações de eletrólito de 0,4 M, obtendo-se um valor de aproximadamente igual a 10,9.

Na **Figura 4.3.6.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 25 °C e 5 V).

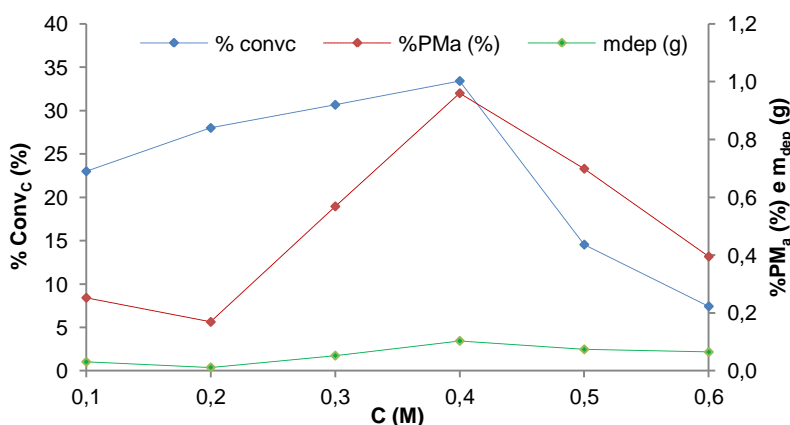


Figura 4.3.6. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no primeiro estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.6.** verifica-se que à medida que a concentração de eletrólito aumenta, a percentagem de perda de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas também aumenta, até uma concentração de 0,4 M, diminuindo de seguida para concentrações mais elevadas. Deste modo, é possível concluir que a desagregação do eléctrodo acompanha o comportamento de outros parâmetros (como é o caso da intensidade de corrente e do caudal de gases produzido). Assim, maiores intensidades de corrente verificadas implica uma maior desagregação do ânodo e, conseqüentemente, maior massa depositada no eletrólito. A conversão de carbono acompanha, como esperado, o comportamento da composição em monóxido de carbono. Em termos numéricos, para a concentração de eletrólito com máxima conversão de carbono ($\approx 33,4\%$), a massa depositada no eletrólito obtida foi de 0,10 g e a percentagem de perda no ânodo de 0,96 %.

Para prosseguir com os ensaios de análise de parâmetros e otimização do processo de eletrólise, *assumiu-se como ótima uma concentração de eletrólito de 0,4 M*, pois apresenta maiores intensidades de corrente, caudais de gases produzidos, teor em monóxido de carbono e percentagem de conversão e menores teores de oxigénio.

Numa segunda fase, fez-se variar a temperatura inicial, através da realização de cinco ensaios (**E₇** a **E₁₁**), com duração de 2 h, para temperaturas iniciais de 25 a 50 °C, com intervalos iguais de 5 °C, a uma tensão aplicada constante de 5 V e uma concentração de NaOH de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.3.4.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos eléctrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.5.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma temperatura inicial de 25 °C, tensão aplicada de 5 V e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.3.4. Balanços de massa ao carbono nos eléctrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (NaOH)

T _i (°C)	30 (E ₇)	35 (E ₈)	40 (E ₉)	45 (E ₁₀)	50 (E ₁₁)
PM _a (g) [4.3]	0,21	0,23	0,17	0,15	0,09
GM _c (g) [4.4]	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
PM (g) [4.5]	0,20	0,23	0,17	0,15	0,08
%PM _a (%) [4.6]	1,39	1,48	1,00	0,87	0,51
m _{dep} (g) [4.14]	0,1232	0,1332	0,1232	0,1132	0,0632
m _r (g) [4.7]	0,0768	0,0968	0,0468	0,0368	0,0168
% Conv _c (%) [4.8]	36,57	42,09	27,53	24,53	18,67

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.4. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	30 (E ₇)	35 (E ₈)	40 (E ₉)	45 (E ₁₀)	50 (E ₁₁)
%CO (%) [4.9]	7,5	7,7	7,5	7,4	7,2
%CO ₂ (%) [4.10]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
%O ₂ (%) [4.11]	9,2	8,9	10,0	11,7	12,3
%H ₂ (%) [4.12]	81,2	81,4	80,5	78,9	78,5
Razão H ₂ :CO [4.13]	10,78	10,58	10,67	10,69	10,85

Tabela 4.3.5. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (*NaOH*)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
30 (E ₇)	15	31,579	28,817
		31,579	33,567
		31,579	31,192
	30	35,294	28,900
		33,333	30,600
		34,314	29,750
	45	37,500	29,067
		37,500	29,067
		37,500	29,067
	60	37,500	29,867
		40,000	28,000
		38,750	28,933
75	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
90	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
105	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
120	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
	42,857	27,533	
35 (E ₈)	15	35,294	29,183
		35,294	29,183
		35,294	29,183

Tabela 4.3.5. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (NaOH) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
35 (E ₈)	30	46,154	26,542
		42,857	28,583
		44,505	27,563
	45	46,154	26,542
		42,857	28,583
		44,505	27,563
	60	46,154	26,542
		42,857	28,583
		44,505	27,563
	75	42,857	28,583
		46,154	26,542
		44,505	27,563
90	42,857	28,583	
	46,154	26,542	
	44,505	27,563	
105	42,857	28,583	
	46,154	26,542	
	44,505	27,563	
120	46,154	26,542	
	42,857	28,583	
	44,505	27,563	
40 (E ₉)	15	40,000	29,125
		42,857	27,183
		41,429	28,154
	30	46,154	26,650
		42,857	28,700
		44,505	27,675
	45	46,154	26,650
		42,857	28,700
		44,505	27,675
	60	42,857	28,700
		46,154	26,650
		44,505	27,675
75	46,154	26,650	
	42,857	28,700	
	44,505	27,675	
90	42,857	28,700	
	46,154	26,650	
	44,505	27,675	

Tabela 4.3.5. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (NaOH) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
40 (E ₉)	105	42,857	28,700
		46,154	26,650
		44,505	27,675
	120	46,154	26,650
		42,857	28,700
		44,505	27,675
45 (E ₁₀)	15	33,333	29,550
		33,333	29,550
		33,333	29,550
	30	37,500	29,067
		37,500	29,067
		37,500	29,067
	45	42,857	27,533
		40,000	29,500
		41,429	28,517
	60	42,857	28,817
		46,154	26,758
		44,505	27,788
75	46,154	26,758	
	42,857	28,817	
	44,505	27,788	
90	46,154	26,758	
	42,857	28,817	
	44,505	27,788	
105	42,857	28,817	
	46,154	26,758	
	44,505	27,788	
120	46,154	26,758	
	42,857	28,817	
	44,505	27,788	
50 (E ₁₁)	15	42,857	27,767
		42,857	27,767
		42,857	27,767
	30	46,154	26,867
		42,857	28,933
		44,505	27,900
45	42,857	28,933	
	46,154	26,867	
	44,505	27,900	

Tabela 4.3.5. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (*NaOH*) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
50 (E ₁₁)	60	46,154	26,867
		42,857	28,933
		44,505	27,900
	75	42,857	28,933
		46,154	26,867
		44,505	27,900
	90	42,857	28,933
		46,154	26,867
		44,505	27,900
	105	46,154	26,867
		42,857	28,933
		44,505	27,900
	120	42,857	28,933
		46,154	26,867
		44,505	27,900

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.4. e 4.3.5. podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio E₄, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da temperatura inicial.

Deste modo, nas Figuras 4.3.7. e 4.3.8. estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (*NaOH*, 0,4 M e 5 V).

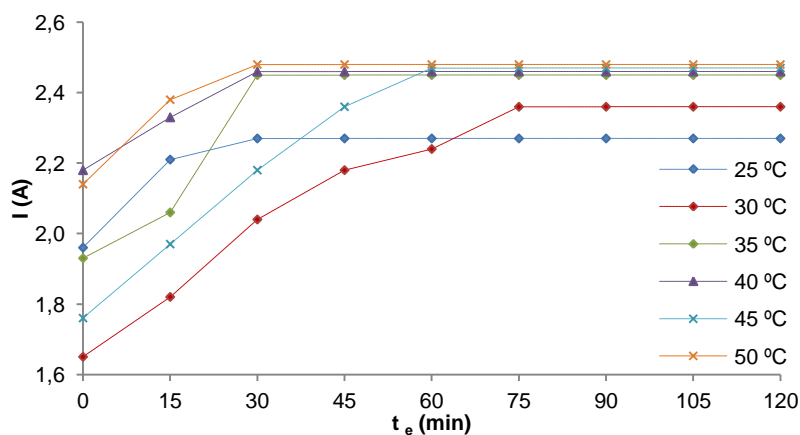


Figura 4.3.7. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (*NaOH*)

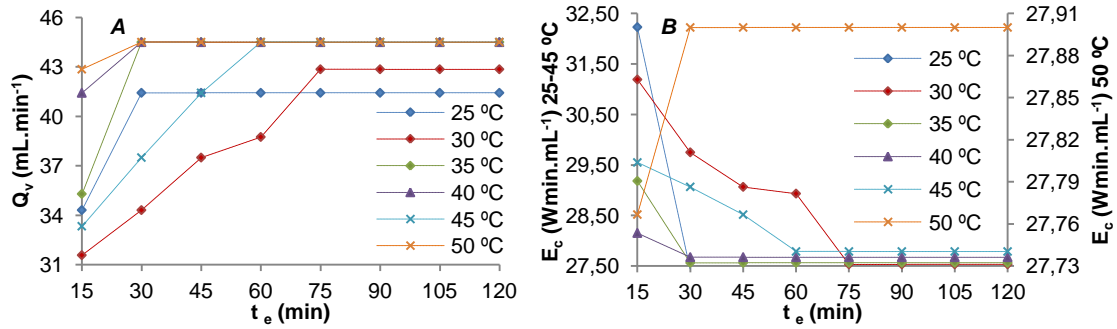


Figura 4.3.8. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas temperaturas iniciais (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.7.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Na **Figura 4.3.8. A.** verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.8. B.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.7. e 4.3.8.** verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo 75 minutos a estabilizar. Para temperaturas iniciais de 35, 40 e 50 °C verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.9.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas temperaturas iniciais, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH , 0,4 M e 5 V).

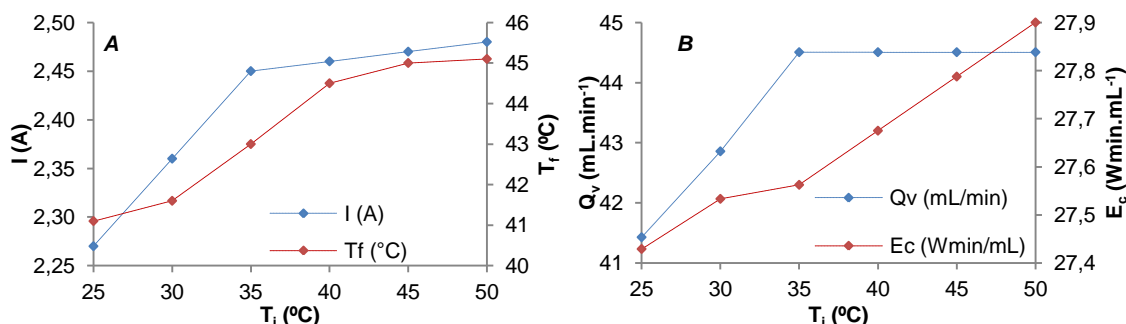


Figura 4.3.9. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.9. A.** verifica-se que, à medida que a temperatura inicial aumenta, a intensidade de corrente, após 2 h de reação, também aumenta. No entanto, a partir de uma temperatura de 35 °C este aumento não é tão acentuado.

Novamente, a transformação de energia elétrica em energia sob a forma de calor provocada pela eletrólise está inteiramente refletida na intensidade de corrente. Por este motivo, a temperatura final do eletrólito, após 2 h de reação, apresenta o mesmo comportamento que a intensidade de corrente. De notar que a temperatura final tende a estabilizar em valores próximos dos 45 °C, mesmo quando a temperatura inicial é acima desta.

Como já referido anteriormente, o aumento da intensidade de corrente leva a um maior caudal de gás produzido, comportamento que não se verifica pela análise da **Figura 4.3.9. B.**, verificando-se sim uma estabilização do caudal de gases a partir dos 35 °C de temperatura inicial. Na realidade, a diferença entre as intensidades de corrente a partir de uma temperatura inicial de 35 °C (2,45 a 2,48 A) não é suficientemente grande de modo a se refletir na medição do caudal.

No que respeita à energia consumida no processo, esta aumenta continuamente à medida que a temperatura inicial de ensaio aumenta. Apesar do aumento da energia consumida não ser favorável pois acarreta custos mais elevados, este não é significativo ao fazer variar a temperatura inicial do ensaio.

Na **Figura 4.3.10.** estão representadas as composições em oxigénio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $\text{H}_2:\text{CO}$, para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH , 0,4 M e 5 V).

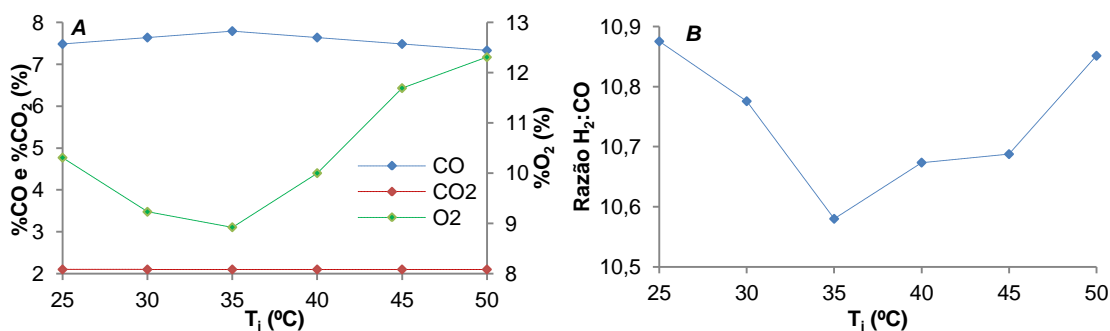


Figura 4.3.10. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H₂:CO (B) no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.10. A.** verifica-se um aumento da formação de monóxido de carbono, ao fim de 2 h de reação, à medida que a temperatura inicial de ensaio aumenta até uma temperatura de 35 °C, diminuindo de seguida para temperaturas mais elevadas. No entanto, esta variação do teor de monóxido de carbono não é significativa, variando numa gama de apenas 0,5 %. Contudo, maximiza-se a formação de monóxido de carbono, a um valor de 7,7 %, para uma temperatura inicial de 35 °C. De modo inverso, a formação de oxigénio diminui, significativamente, à medida que se aumenta a temperatura inicial até aos 35 °C, aumentando de seguida para temperaturas mais elevadas. O valor mínimo de oxigénio obtido é de 8,9 %. No que respeita ao dióxido de carbono, este mantém-se constante com a variação da temperatura inicial de ensaio, em valores de 2,0 %.

Tendo novamente em consideração as reações **(2.15)**, **(2.21)** e **(2.32)**, ocorridas no ânodo, verifica-se que a oxidação parcial é favorecida ligeiramente quando estamos na presença de uma temperatura inicial de ensaio de 35 °C. Ao favorecer a oxidação parcial, está-se a limitar a reação de oxidação completa, o que teoricamente levaria a um menor teor em dióxido de carbono. No entanto, este efeito verifica-se que é residual na produção de dióxido de carbono. Por outro lado, para teores inferiores de oxigénio não se verifica um aumento significativo de monóxido de carbono, ao contrário do que seria de esperar, atendendo a que o teor de dióxido de carbono se mantém constante.

Pela análise da **Figura 4.3.10. B.** verifica-se uma diminuição da razão H₂:CO, ao fim de 2 h de reação, à medida que se aumenta a temperatura inicial até uma temperatura de 35 °C, aumentando de seguida para temperaturas mais elevadas. Este comportamento é corroborado pela formação de monóxido de carbono, uma vez que quanto maior for a composição em monóxido de carbono menor será a razão H₂:CO (pois o teor em hidrogénio é tirado por diferença dos restantes gases).

Deste modo, minimiza-se a razão H₂:CO para uma temperatura inicial de 35 °C, obtendo-se um valor de aproximadamente igual a 10,6. Logicamente, esta variação no comportamento não é significativa, paralelamente ao que acontece na formação de monóxido de carbono.

Na **Figura 4.3.11.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas temperaturas iniciais de ensaio estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH , 0,4 M e 5 V).

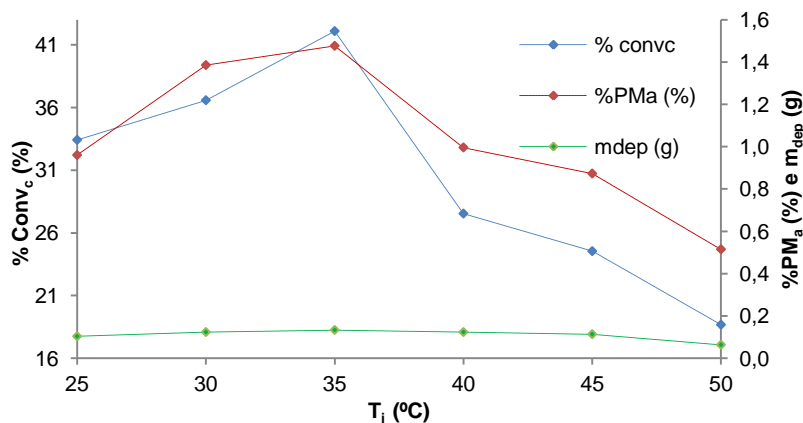


Figura 4.3.11. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.11.** verifica-se que à medida que a temperatura inicial aumenta, a percentagem de perda de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas também aumenta, até uma temperatura de 35 °C, diminuindo de seguida para temperaturas mais elevadas. Deste modo, é possível concluir que a desagregação do eletrodo e, conseqüentemente, a massa depositada no eletrólito, não acompanham o comportamento de outros parâmetros (como é o caso da intensidade de corrente) verificado em ensaios anteriores, o que, eventualmente se poderá atribuir à menor influência do efeito da temperatura inicial no processo de eletrólise, comparativamente à influência da concentração molar de eletrólito. A conversão de carbono acompanha, como esperado, o comportamento da composição em monóxido de carbono.

Em termos numéricos, para uma temperatura inicial de 35 °C verifica-se uma máxima conversão de carbono igual a cerca de 42,1 %, a massa depositada no eletrólito obtida foi de 0,13 g e a percentagem de perda no ânodo de 1,48 %.

Uma nota importante sobre o estudo da temperatura inicial de ensaio reside na temperatura final do eletrólito. Esta última tende a estabilizar nos 45 °C para os ensaios cujas temperaturas iniciais são iguais ou superiores a 45 °C. Este fato pode condicionar a análise dos *outputs*, uma vez que a análise dos gases produzidos é feita a temperaturas muito próximas.

Para contornar este possível problema poder-se-ia considerar, em vez de uma temperatura inicial variável, uma temperatura igual em todo o ensaio, termostalizando o eletrolisador nas diversas temperaturas (25 a 50 °C) e outras temperaturas que fossem necessárias para perceber a influência da mesma no processo. Por questões de gestão de tempo, tal não foi efetuado, sendo imposto como trabalho futuro. Assim, para prosseguir com os ensaios de análise de parâmetros e otimização do processo de eletrólise, *assumiu-se como ótima uma temperatura inicial de ensaio de 35 °C*, pois apresenta maiores caudais de gases produzidos ($\approx 44,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), teor em monóxido de carbono e percentagem de conversão e menores teores de oxigénio. De notar também que nestas condições experimentais obteve-se para a intensidade de corrente um valor de 2,45 A.

Numa terceira fase, fez-se variar a tensão aplicada, através da realização de cinco ensaios (**E₁₂** a **E₁₆**), com duração de 2 h, para tensões aplicadas de 3 a 8 V, com intervalos iguais de 1 V, a uma temperatura inicial constante de 35 °C e uma concentração de NaOH de 0,4 M. Assim, na **Tabela 4.3.6.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.7.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de ensaio de 35 °C e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

Tabela 4.3.6. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH)

V _a (V)	3 (E ₁₂)	4 (E ₁₃)	6 (E ₁₄)	7 (E ₁₅)	8 (E ₁₆)
PM _a (g) [4.3]	0,05	0,12	0,14	0,10	0,09
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
PM (g) [4.5]	0,05	0,11	0,13	0,10	0,09
%PM _a (%) [4.6]	0,33	0,79	0,84	0,59	0,53
m _{dep} (g) [4.14]	0,0432	0,0932	0,0832	0,0732	0,0732
m _r (g) [4.7]	0,0068	0,0168	0,0468	0,0268	0,0168
% Conv _c (%) [4.8]	13,60	14,00	33,43	26,80	18,67
%CO (%) [4.9]	3,8	6,0	6,8	5,7	4,9
%CO ₂ (%) [4.10]	2,3	2,2	2,2	2,3	2,6
%O ₂ (%) [4.11]	12,3	9,8	10,0	10,8	11,4
%H ₂ (%) [4.12]	81,5	82,0	81,1	81,2	81,1
Razão H ₂ :CO [4.13]	21,20	13,67	11,98	14,27	16,47

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.7. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH)

V_a (V)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
3 (E ₁₂)	15	4,615	4,388
		4,545	4,455
		4,580	4,421
	30	4,545	4,455
		4,615	4,388
		4,580	4,421
	45	4,545	4,455
		4,615	4,388
		4,580	4,421
	60	4,615	4,388
		4,545	4,455
		4,580	4,421
75	4,615	4,388	
	4,545	4,455	
	4,580	4,421	
90	4,615	4,388	
	4,545	4,455	
	4,580	4,421	
105	4,545	4,455	
	4,615	4,388	
	4,580	4,421	
120	4,545	4,455	
	4,615	4,388	
	4,580	4,421	
4 (E ₁₃)	15	20,690	21,267
		20,690	21,267
		20,690	21,267
	30	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
	45	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
	60	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.7. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
4 (E ₁₃)	75	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
	90	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
	105	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
	120	21,429	21,093
		21,429	21,093
		21,429	21,093
6 (E ₁₄)	15	30,000	39,400
		31,579	37,430
		30,789	38,415
	30	33,333	39,240
		35,294	37,060
		34,314	38,150
	45	40,000	35,850
		42,857	33,460
		41,429	34,655
	60	46,154	34,060
		46,154	34,060
		46,154	34,060
75	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
90	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
105	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
120	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
	46,154	34,060	
7 (E ₁₅)	15	40,000	38,500
		37,500	41,067
		38,750	39,783

Tabela 4.3.7. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
7 (E ₁₅)	30	46,154	38,372
		46,154	38,372
		46,154	38,372
	45	50,000	37,240
		50,000	37,240
		50,000	37,240
	60	50,000	37,240
		50,000	37,240
		50,000	37,240
	75	50,000	37,240
		50,000	37,240
		50,000	37,240
90	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
105	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
120	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
	50,000	37,240	
8 (E ₁₆)	15	27,273	66,880
		26,087	69,920
		26,680	68,400
	30	31,579	64,347
		31,579	64,347
		31,579	64,347
	45	54,545	40,040
		50,000	43,680
		52,273	41,860
	60	50,000	43,680
		54,545	40,040
		52,273	41,860
75	50,000	43,680	
	54,545	40,040	
	52,273	41,860	
90	54,545	40,040	
	50,000	43,680	
	52,273	41,860	

Tabela 4.3.7. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (NaOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
8 (E ₁₆)	105	50,000	43,680
		54,545	40,040
		52,273	41,860
	120	50,000	43,680
		54,545	40,040
		52,273	41,860

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.6. e 4.3.7. podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio E₈, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da tensão aplicada.

Deste modo, nas Figuras 4.3.12. a 4.3.14. estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas tensões aplicadas (NaOH, 0,4 M e 35 °C).

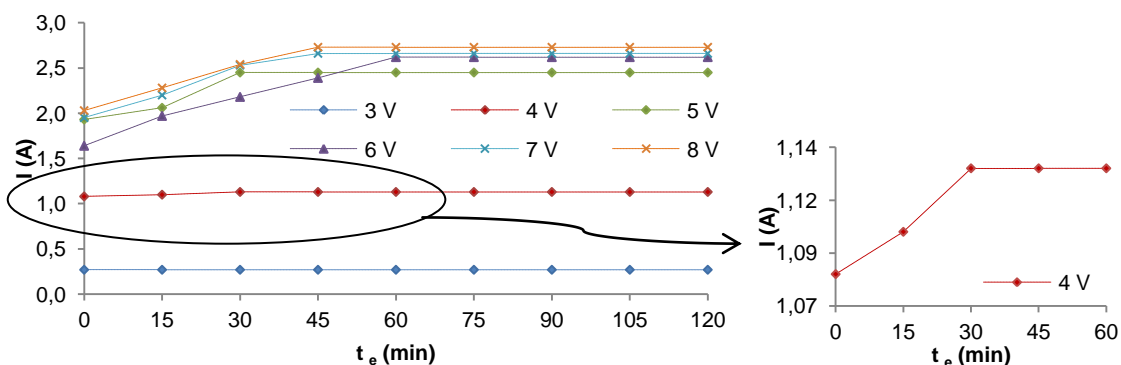


Figura 4.3.12. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da tensão aplicada (NaOH)

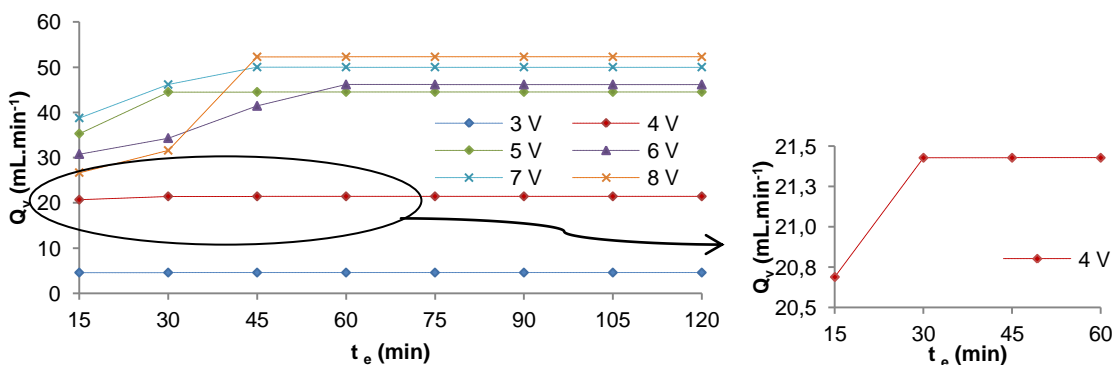


Figura 4.3.13. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas (NaOH)

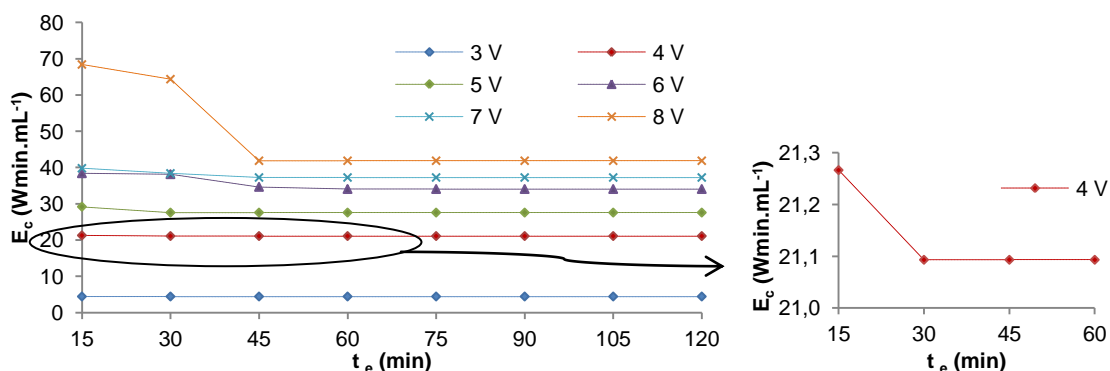


Figura 4.3.14. Comportamento da energia consumida no processo ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas (*NaOH*)

Pela análise da **Figura 4.3.12**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente mantém-se constante quando se aplica uma tensão de 3 V, e aumenta até atingir a estabilização, para as restantes tensões estudadas.

Na **Figura 4.3.13**, verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido mantém-se constante para uma tensão aplicada de 3 V, e aumenta até atingir a estabilização, para as restantes tensões estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.14**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida mantém-se constante para uma tensão aplicada de 3 V, e diminui até atingir a estabilização, para as restantes tensões estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.12**, a **4.3.14**, verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para tensões aplicadas de 4 e 5 V verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.15**, estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas tensões aplicadas estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*, 0,4 M e 35 °C).

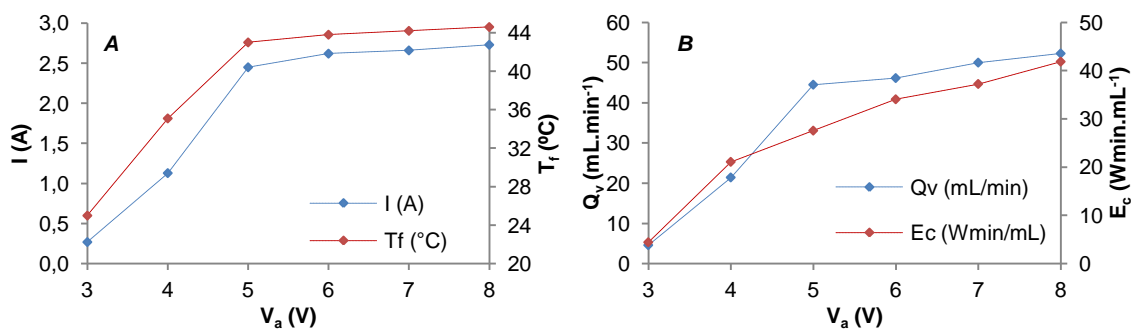


Figura 4.3.15. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Pela análise da **Figura 4.3.15. A.** verifica-se que, à medida que a tensão aplicada aumenta, a intensidade de corrente, após 2 h de reação, também aumenta, tendendo para a estabilização a partir de tensões aplicadas superiores a 5 V.

Novamente, a transformação de energia elétrica em energia sob a forma de calor provocada pela eletrólise está inteiramente refletida na intensidade de corrente. Por este motivo, a temperatura final do eletrólito, após 2 h de reação, apresenta o mesmo comportamento que a intensidade de corrente. De notar que a temperatura final tende a estabilizar em valores próximos dos 45 °C.

Como já referido anteriormente, o aumento da intensidade de corrente leva a um maior caudal de gás produzido, comportamento que se verifica pela análise da **Figura 4.3.15. B.**

No que respeita à energia consumida no processo, esta aumenta continuamente à medida que a tensão aplicada aumenta. Como já referido anteriormente, o aumento da energia consumida não é favorável pois acarreta custos mais elevados. Na variação da tensão aplicada o aumento da energia consumida é significativo, sofrendo, por exemplo, um aumento de cerca de 14,3 Wmin·mL⁻¹, para uma variação de tensão de 3 V. Assim, seria necessário efetuar alguns balanços económicos para perceber com precisão se compensaria aplicar tensões mais elevadas, em detrimento de consumir menos energia, tendo em conta o caudal de gases produzido e o seu teor em monóxido de carbono.

Na **Figura 4.3.16.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas tensões estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 0,4 M e 35 °C).

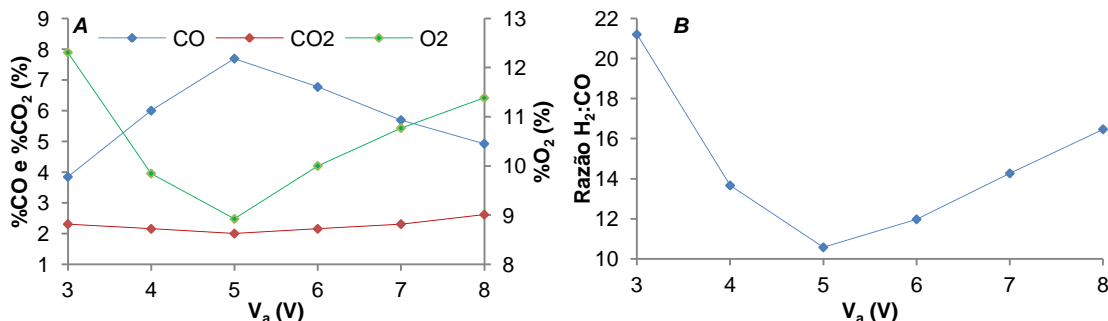


Figura 4.3.16. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão $H_2:CO$ (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.16. A.** verifica-se um aumento da formação de monóxido de carbono, ao fim de 2 h de reação, à medida que a tensão aplicada aumenta, até uma tensão de 5 V, diminuindo de seguida para tensões mais elevadas. Deste modo, maximiza-se a formação de monóxido de carbono, a um valor de 7,7 %, para uma tensão aplicada de 5 V. De modo inverso, a formação de oxigênio e dióxido de carbono diminui à medida que se aumenta a tensão aplicada até aos 5 V, aumentando de seguida para tensões mais elevadas. No entanto, no que concerne ao dióxido de carbono, a sua variação não é significativa, variando apenas em 0,6 %. Os valores mínimos de oxigênio e dióxido de carbono obtidos são de 8,9 % e 2,0 %, respetivamente.

Tendo novamente em consideração as reações (2.15), (2.21) e (2.32), ocorridas no ânodo, verifica-se que a oxidação parcial é favorecida quando estamos na presença de uma tensão aplicada de 5 V. Ao favorecer a oxidação parcial, está-se a limitar a reação de oxidação completa, o que teoricamente levaria a um menor teor em dióxido de carbono, comportamento que se verifica, por exemplo, para uma tensão de 5 V. Pode-se também concluir que, a formação de dióxido de carbono apenas ocorre para teores de oxigênio muito significativos e, eventualmente, com condições termodinâmicas mais favoráveis. No entanto, para os objetivos deste trabalho interessa ter teores baixos em dióxido de carbono. Por outro lado, para teores inferiores de oxigênio verifica-se um aumento significativo do teor de monóxido de carbono, o que seria de esperar.

Pela análise da **Figura 4.3.16. B.** verifica-se uma diminuição da razão $H_2:CO$, ao fim de 2 h de reação, à medida que se aumenta a tensão aplicada, até uma tensão de 5 V, aumentando de seguida para tensões mais elevadas. Este comportamento é corroborado pela formação de monóxido de carbono, uma vez que quanto maior for a composição em monóxido de carbono menor será a razão $H_2:CO$ (pois o teor em hidrogénio é tirado por diferença dos restantes gases). Deste modo, minimiza-se a razão $H_2:CO$ para uma temperatura inicial de 5 V, obtendo-se um valor de aproximadamente igual a 10,6.

Na **Figura 4.3.17.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas tensões estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 0,4 M e 35 °C).

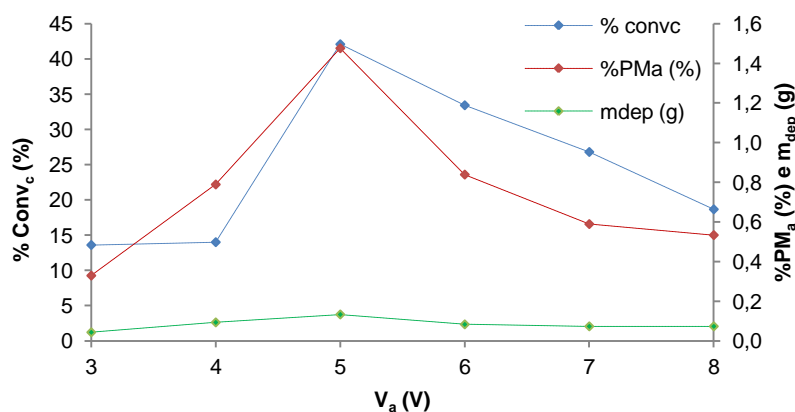


Figura 4.3.17. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.17.** verifica-se que à medida que a tensão aplicada aumenta, a percentagem de perda de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas também aumenta, até uma tensão de 5 V, diminuindo de seguida para tensões mais elevadas. Deste modo, é possível concluir que a desagregação do eletrodo e, conseqüentemente, a massa depositada no eletrólito, assume um comportamento similar ao observado nos ensaios anteriores, assumindo valores máximos para 5 V. A conversão de carbono acompanha, como esperado, o comportamento da composição em monóxido de carbono. Em termos numéricos, para uma tensão de 5 V verifica-se uma máxima conversão de carbono igual a cerca de 42,1 %, a massa depositada no eletrólito obtida foi de 0,13 g e a percentagem de perda no ânodo de 1,48 %.

Para prosseguir com os ensaios de análise de parâmetros e otimização do processo de eletrólise, *assumiu-se como ótima uma tensão de 5 V*, pois apresenta maior teor em monóxido de carbono e maior percentagem de conversão e menores teores de oxigénio. De notar também que nestas condições experimentais obteve-se para a intensidade de corrente um valor de 2,45 A. Naturalmente, optou-se por um maior teor em monóxido de carbono e menor teor em oxigénio como ensaio ótimo, em detrimento de maiores caudais de gases produzidos.

Em seguida, iniciou-se novamente o ciclo de otimização dos parâmetros, fazendo-se variar a concentração do eletrólito. Realizaram-se mais dois ensaios (**E₁₇** e **E₁₈**), com duração de 2 h, para concentrações de 0,3 e 0,5 M, a uma temperatura inicial constante de 35 °C e uma tensão aplicada de 5 V. Assim, na **Tabela A.7.** (em anexo) encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela A.6.** (em anexo) lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de ensaio de 35 °C e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das **Tabelas A.7. e A.8.** podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio **E₈**, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da concentração de eletrólito.

Deste modo, nas **Figuras A.1. e A.2.** (em anexo) estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*, 5 V e 35 °C).

Pela análise das **Figura A.1. e A.2.** verifica-se o mesmo tipo de comportamento ocorrido no primeiro estudo da concentração de eletrólito, onde ocorre, à medida que a reação decorre, um aumento da intensidade de corrente e do caudal de gases e uma diminuição da energia consumida até atingir a estabilização.

Na **Figura A.3.** (em anexo) estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio. Na **Figura A.4.** (em anexo) estão representadas as composições em oxigénio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio. Por fim, na **Figura A.5.** (em anexo) estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*, 5 V e 35 °C).

Pela análise das **Figuras A.3. a A.5.** verifica-se o mesmo tipo de comportamento obtido no primeiro estudo da concentração de eletrólito, onde se verifica um valor máximo de intensidade de corrente, caudal de gases produzidos, teor em monóxido de carbono, conversão, massa depositada no eletrólito e percentagem de perda de massa no ânodo e um valor mínimo de teor em oxigênio a uma concentração de eletrólito igual a 0,4 M.

Assim, finalizou-se a otimização do processo de eletrólise utilizando como eletrólito *NaOH*. As condições consideradas como ótimas são: concentração de eletrólito de 0,4 M, temperatura inicial de ensaio de 35 °C e tensão aplicada de 5 V. Nestas condições experimentais, registou-se uma intensidade de corrente de 2,45 A, um caudal volumétrico de gases produzidos de cerca de 44,5 mL.min⁻¹, um teor em monóxido e dióxido de carbono e oxigênio de 7,7, 2,0 e 8,9 %, respetivamente, uma razão H₂:CO igual a cerca de 10,6 e uma percentagem de perda de massa no ânodo e de conversão de 1,48 e 42,1 %, respetivamente.

A fase seguinte consistiu no estudo da influência dos três parâmetros, com o uso de *KOH* como eletrólito.

Relembrando que o *KOH* é quimicamente semelhante ao *NaOH*, o que leva a que experimentalmente, quer os valores otimizados quer os comportamentos da influência dos parâmetros, não diferem muito. Deste modo, iniciou-se o estudo da influência do *KOH* pelos valores de otimização obtidos quando se utilizou *NaOH* como eletrólito. De notar também que nesta fase já são conhecidos os comportamentos dos parâmetros estudados no processo de eletrólise da água, pelo que não foi necessário um número tão elevado de ensaios como os efetuados para o *NaOH*.

Numa primeira fase, fez-se variar a temperatura inicial do ensaio, através da realização de três ensaios (**E₁₉** a **E₂₁**), com duração de 2 h, para temperaturas de 25 a 35 °C, com intervalos iguais de 5 °C, a uma tensão aplicada de 5 V e uma concentração de *KOH* de 0,4 M (como ponto de partida assumiram-se as condições experimentais iguais às ótimas obtidas com o uso de *NaOH*). Assim, na **Tabela 4.3.8.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.9.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo.

Tabela 4.3.8. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (KOH)

T_i (°C)	25 (E ₁₉)	30 (E ₂₀)	35 (E ₂₁)
PM _a (g) [4.3]	0,03	0,06	0,05
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,01	0,01
PM (g) [4.5]	0,03	0,05	0,04
%PM _a (%) [4.6]	0,20	0,37	0,33
m _{dep} (g) [4.14]	0,0205	0,0305	0,0305
m _r (g) [4.7]	0,0095	0,0195	0,0095
% Conv _c (%) [4.8]	31,73	32,53	19,04
%CO (%) [4.9]	5,2	6,5	6,2
%CO ₂ (%) [4.10]	2,3	2,3	2,3
%O ₂ (%) [4.11]	10,6	10,3	10,5
%H ₂ (%) [4.12]	81,8	80,9	81,1
Razão H ₂ :CO [4.13]	15,65	12,52	13,18

Tabela 4.3.9. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (KOH)

T_i (°C)	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
25 (E ₁₉)	15	20,000	31,250
		20,000	31,250
		20,000	31,250
	30	20,690	30,692
		21,429	29,633
		21,059	30,163
	45	22,222	29,475
		21,429	30,567
		21,825	30,021
	60	24,000	29,375
		25,000	28,200
		24,500	28,788
	75	24,000	29,375
		25,000	28,200
		24,500	28,788
	90	24,000	29,375
25,000		28,200	
24,500		28,788	
105	24,000	29,375	
	25,000	28,200	
	24,500	28,788	
120	24,000	29,375	
	25,000	28,200	
	24,500	28,788	

Tabela 4.3.9. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (KOH) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
30 (E ₂₀)	15	20,000	32,500
		19,355	33,583
		19,677	33,042
	30	22,222	32,625
		23,077	31,417
		22,650	32,021
	45	26,087	30,475
		25,000	31,800
		25,543	31,138
	60	27,273	29,700
		27,273	29,700
		27,273	29,700
75	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
90	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
105	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
120	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
	27,273	29,700	
35 (E ₂₁)	15	20,690	34,558
		20,690	34,558
		20,690	34,558
	30	27,273	30,617
		28,571	29,225
		27,922	29,921
45	27,273	30,617	
	28,571	29,225	
	27,922	29,921	
60	27,273	30,617	
	28,571	29,225	
	27,922	29,921	
75	27,273	30,617	
	28,571	29,225	
	27,922	29,921	

Tabela 4.3.9. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o primeiro estudo da variação da temperatura inicial do ensaio (KOH) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
35 (E ₂₁)	90	27,273	30,617
		28,571	29,225
		27,922	29,921
	105	27,273	30,617
		28,571	29,225
		27,922	29,921
	120	27,273	30,617
		28,571	29,225
		27,922	29,921

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.8. e 4.3.9. podem ser representados graficamente.

Deste modo, nas Figuras 4.3.18. e 4.3.19. estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o primeiro estudo das diversas temperaturas iniciais estudadas (KOH, 0,4 M e 5 V).

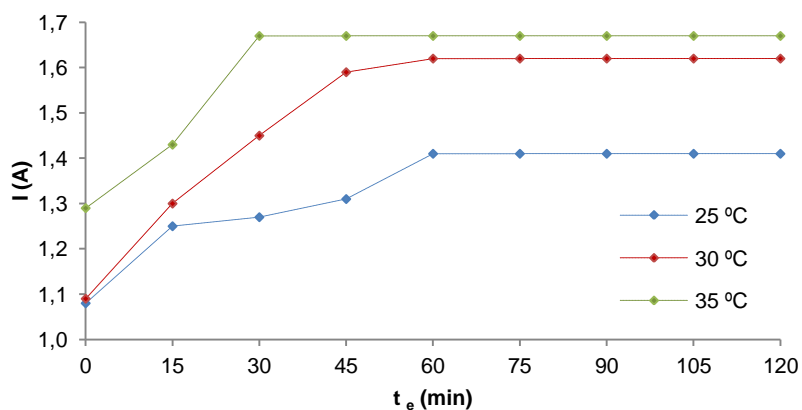


Figura 4.3.18. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH)

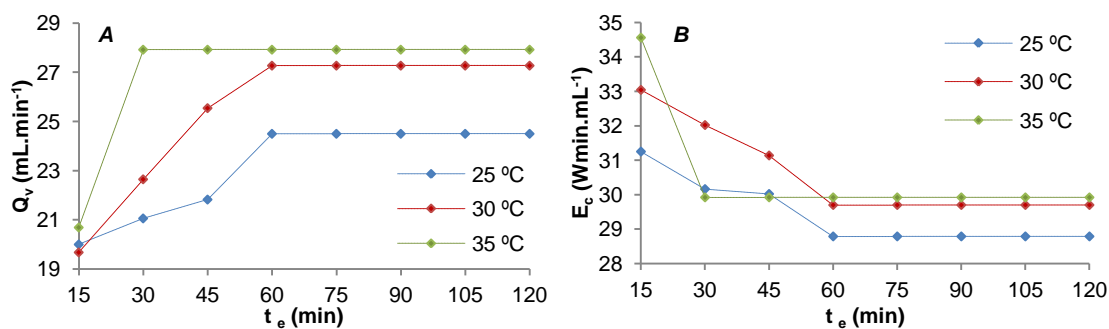


Figura 4.3.19. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o primeiro estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (KOH)

Pela análise da **Figura 4.3.18**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Na **Figura 4.3.19. A**, verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.19. B**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.18. e 4.3.19**, verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para uma temperatura de 35 °C verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.20.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 0,4 M e 5 V).

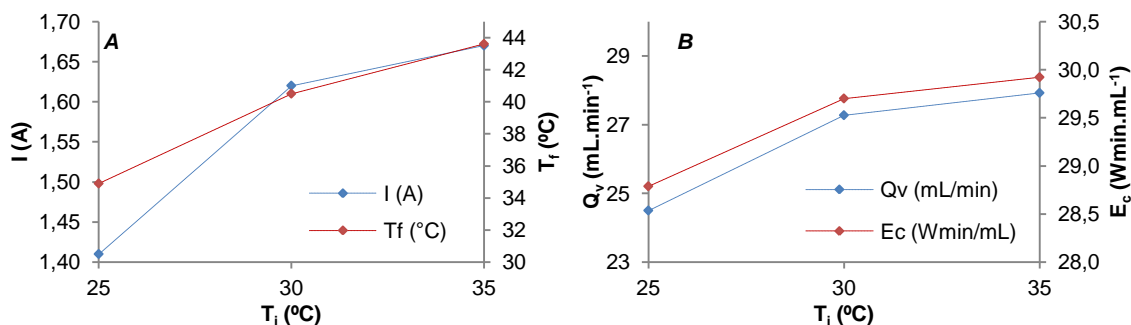


Figura 4.3.20. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.21.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 0,4 M e 5 V).

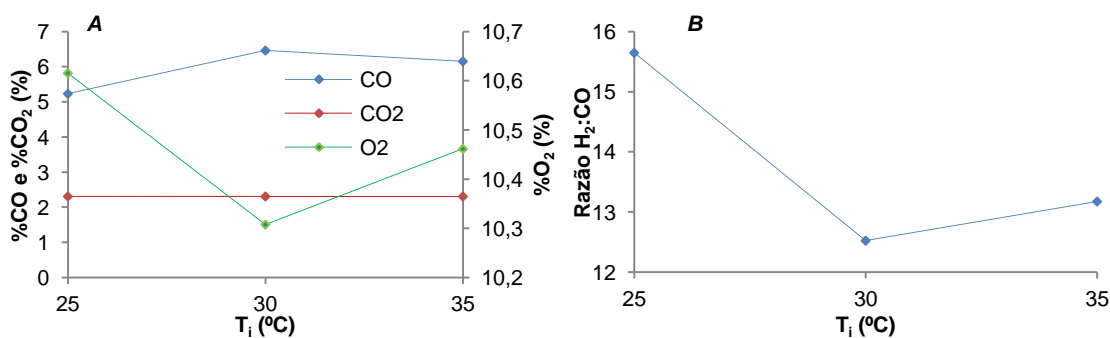


Figura 4.3.21. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão $H_2:CO$ (B) no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.22.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 0,4 M e 5 V).

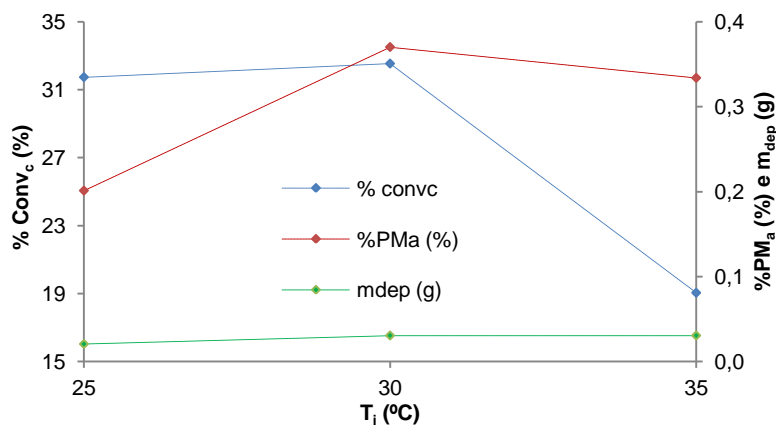


Figura 4.3.22. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no primeiro estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Pela análise das **Figuras 4.3.20. a 4.3.22.** verificaram-se os mesmos tipos de comportamento obtidos no estudo da temperatura inicial de ensaio de quando se usa *NaOH*. Contudo, as grandezas obtidas apresentam desempenhos consideravelmente inferiores, quando comparado com o obtido com o uso de *NaOH*, obtendo-se um máximo de conversão ($\approx 32,5\%$), de teor em monóxido de carbono (6,5 %) e um mínimo de teor em oxigênio (10,3 %) aos 30 °C de temperatura inicial (obtendo-se também uma intensidade de corrente igual a 1,62 A e um caudal de gases no valor de aproximadamente 27,3 mL.min⁻¹). Por este motivo, a otimização prossegue com o uso de uma *temperatura inicial de 30 °C*.

Numa segunda fase, fez-se variar a concentração de eletrólito, através da realização de dois ensaios (**E₂₂** e **E₂₃**), com duração de 2 h, para concentrações de 0,5 e 0,6 M, a uma tensão aplicada de 5 V e uma temperatura inicial de ensaio de 30 °C. Assim, na **Tabela 4.3.10.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.11.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de ensaio de 30 °C e concentração de eletrólito de 0,4 M já foi referido em tabelas anteriores.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.10. Balanços de massa ao carbono nos eletrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da concentração de eletrólito (KOH)

C (M)	0,5 (E ₂₂)	0,6 (E ₂₃)
PM _a (g) [4.3]	0,10	0,07
GM _c (g) [4.4]	0,01	0,02
PM (g) [4.5]	0,09	0,05
%PM _a (%) [4.6]	0,62	0,47
m _{dep} (g) [4.14]	0,0546	0,0297
m _r (g) [4.7]	0,0354	0,0203
% Conv _c (%) [4.8]	35,38	28,94
%CO (%) [4.9]	6,8	5,8
%CO ₂ (%) [4.10]	2,2	2,3
%O ₂ (%) [4.11]	9,8	10,6
%H ₂ (%) [4.12]	81,2	81,2
Razão H ₂ :CO [4.13]	12,00	13,89

Tabela 4.3.11. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da concentração de eletrólito (KOH)

C (M)	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,5 (E ₂₂)	15	27,273	39,600
		27,273	39,600
		27,273	39,600
	30	28,571	38,150
		27,273	39,967
		27,922	39,058
	45	31,579	34,833
		30,000	36,667
		30,789	35,750
	60	31,579	34,833
		30,000	36,667
		30,789	35,750
	75	30,000	36,667
		31,579	34,833
		30,789	35,750
	90	30,000	36,667
31,579		34,833	
30,789		35,750	
105	31,579	34,833	
	30,000	36,667	
	30,789	35,750	
120	31,579	34,833	
	30,000	36,667	
	30,789	35,750	

Tabela 4.3.11. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da concentração de eletrólito (KOH) (cont.)

C (M)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,6 (E ₂₃)	15	22,222	37,350
		23,077	35,967
		22,650	36,658
	30	24,000	37,083
		25,000	35,600
		24,500	36,342
	45	26,087	35,842
		27,273	34,283
		26,680	35,063
	60	27,273	35,567
		28,571	33,950
		27,922	34,758
75	28,571	33,950	
	27,273	35,567	
	27,922	34,758	
90	27,273	35,567	
	28,571	33,950	
	27,922	34,758	
105	27,273	35,567	
	28,571	33,950	
	27,922	34,758	
120	28,571	33,950	
	27,273	35,567	
	27,922	34,758	

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.10. e 4.3.11. podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio E₂₀, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da concentração de eletrólito.

Deste modo, nas **Figuras 4.3.23. e 4.3.24.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas concentrações de eletrólito estudadas (*KOH*, 30 °C e 5 V).

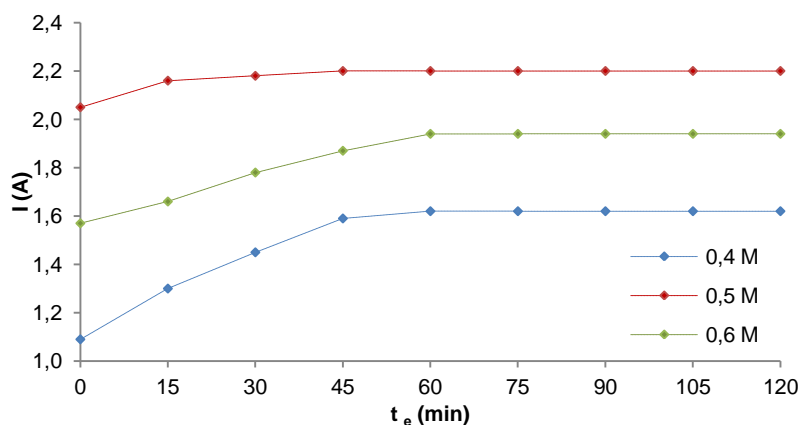


Figura 4.3.23. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da concentração de eletrólito (*KOH*)

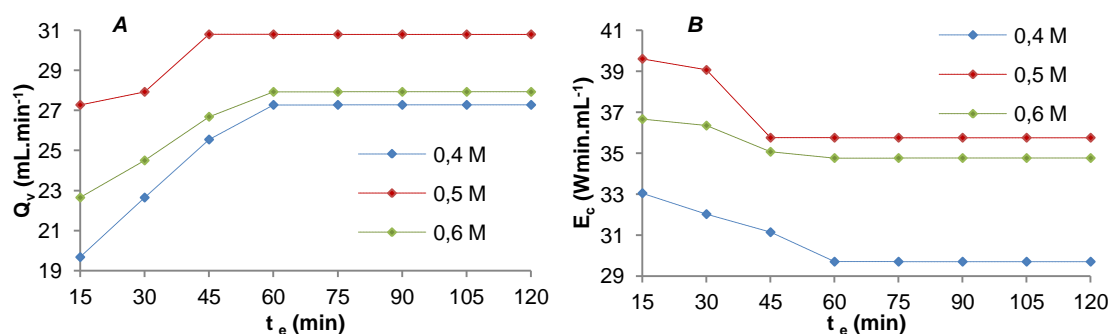


Figura 4.3.24. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas concentrações de eletrólito (*KOH*)

Pela análise da **Figura 4.3.23.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização para as diversas concentrações de eletrólito estudadas.

Na **Figura 4.3.24. A.** verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.24. B.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.23. e 4.3.24.** verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para uma concentração de 0,5 M verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.25.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 30 °C e 5 V).

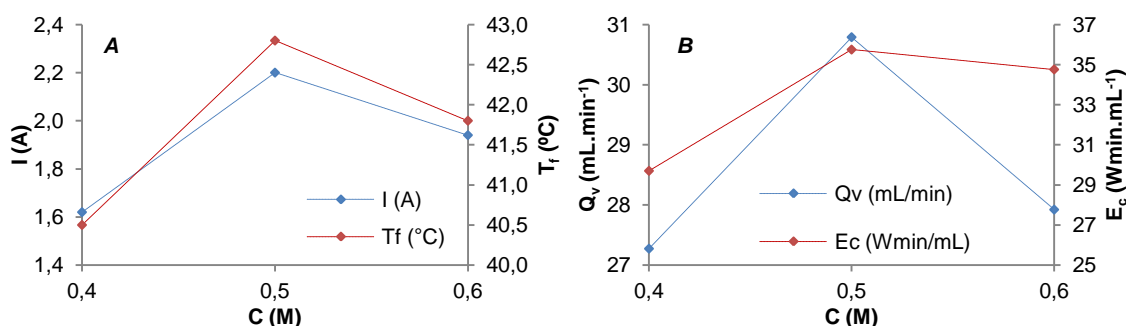


Figura 4.3.25. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.26.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão H₂:CO, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 30 °C e 5 V).

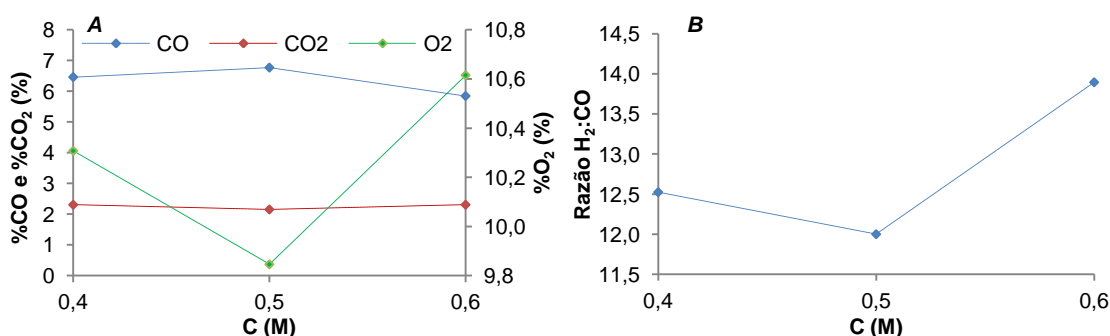


Figura 4.3.26. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H₂:CO (B) no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.27.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas concentrações de eletrólito estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*, 30 °C e 5 V).

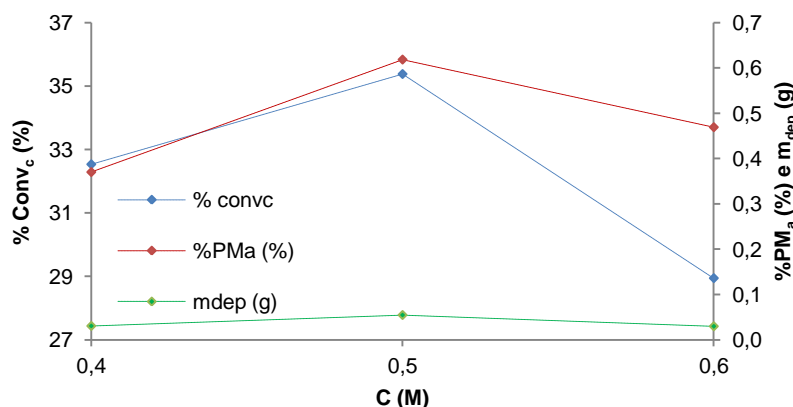


Figura 4.3.27. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*)

Pela análise das **Figuras 4.3.25. a 4.3.27.** verificaram-se os mesmos tipos de comportamento obtidos no estudo da concentração de eletrólito de quando se usa *NaOH*. Contudo, as grandezas obtidas apresentam desempenhos consideravelmente inferiores, quando comparado com o obtido com o uso de *NaOH*, obtendo-se um máximo de conversão ($\approx 35,4\%$), de teor em monóxido de carbono ($6,8\%$), de intensidade de corrente ($2,20\text{ A}$), de caudal de gases produzido ($\approx 30,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e um mínimo de teor em oxigênio ($9,8\%$) com $0,5\text{ M}$ de concentração de eletrólito. Por este motivo, a otimização prossegue com o uso de uma *concentração de eletrólito de 0,5 M*.

Numa terceira fase, fez-se variar a tensão aplicada, através da realização de dois ensaios (E_{24} e E_{25}), com duração de 2 h, para tensões de 4 e 6 V, a uma concentração de eletrólito de $0,5\text{ M}$ e uma temperatura inicial de ensaio de 30 °C . Assim, na **Tabela 4.3.12.** encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.13.** lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de ensaio de 30 °C e concentração de eletrólito de $0,5\text{ M}$ já foi referido em tabelas anteriores.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.12. Balanços de massa ao carbono nos eletrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da variação da tensão aplicada (KOH)

V_a (V)	4 (E ₂₄)	6 (E ₂₅)
PM _a (g) [4.3]	0,07	0,06
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,00
PM (g) [4.5]	0,07	0,06
%PM _a (%) [4.6]	0,47	0,38
m _{dep} (g) [4.14]	0,0546	0,0446
m _r (g) [4.7]	0,0154	0,0154
% Conv _c (%) [4.8]	21,97	25,63
%CO (%) [4.9]	6,2	5,4
%CO ₂ (%) [4.10]	2,5	2,3
%O ₂ (%) [4.11]	10,0	10,2
%H ₂ (%) [4.12]	81,4	82,2
Razão H ₂ :CO [4.13]	13,23	15,26

Tabela 4.3.13. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (KOH)

V_a (V)	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
4 (E ₂₄)	15	21,429	29,867
		22,222	28,800
		21,825	29,333
	30	26,087	27,907
		25,000	29,120
		25,543	28,513
	45	27,273	27,573
		26,087	28,827
		26,680	28,200
	60	28,571	28,000
		28,571	28,000
		28,571	28,000
	75	28,571	28,000
		28,571	28,000
		28,571	28,000
	90	28,571	28,000
28,571		28,000	
28,571		28,000	
105	28,571	28,000	
	28,571	28,000	
	28,571	28,000	
120	28,571	28,000	
	28,571	28,000	
	28,571	28,000	

Tabela 4.3.13. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da variação da tensão aplicada (KOH) (cont.)

V_a (V)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
6 (E ₂₅)	15	22,222	44,010
		21,429	45,640
		21,825	44,825
	30	24,000	45,500
		25,000	43,680
		24,500	44,590
	45	28,571	44,100
		28,571	44,100
		28,571	44,100
	60	31,579	42,370
		30,000	44,600
		30,789	43,485
75	31,579	42,370	
	30,000	44,600	
	30,789	43,485	
90	31,579	42,370	
	30,000	44,600	
	30,789	43,485	
105	31,579	42,370	
	30,000	44,600	
	30,789	43,485	
120	31,579	42,370	
	30,000	44,600	
	30,789	43,485	

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.12. e 4.3.13. podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio E₂₂, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da tensão aplicada.

Deste modo, nas **Figuras 4.3.28. e 4.3.29.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas tensões estudadas (*KOH*, 0,5 M e 30 °C).

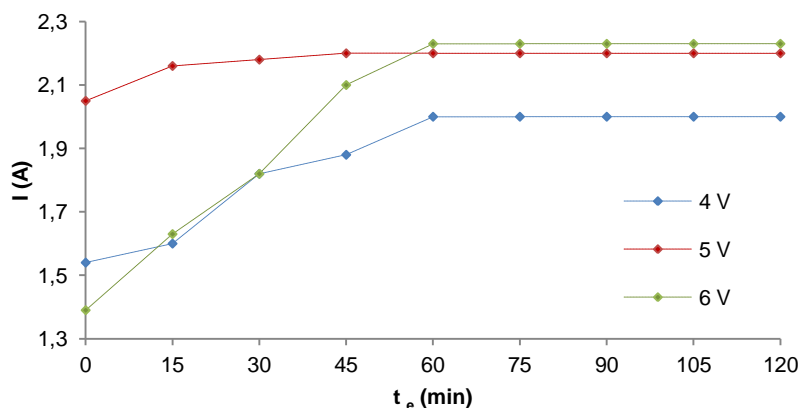


Figura 4.3.28. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da tensão aplicada no processo (*KOH*)

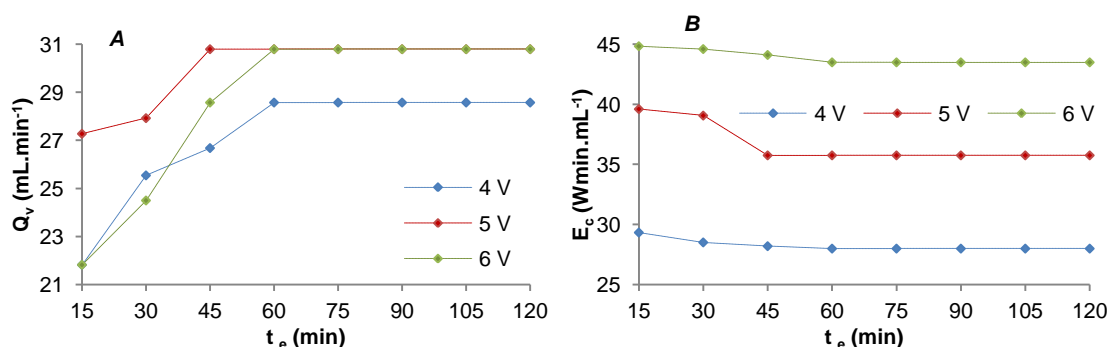


Figura 4.3.29. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o estudo das diversas tensões aplicadas no processo (*KOH*)

Pela análise da **Figura 4.3.28.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização para as diversas tensões estudadas.

Na **Figura 4.3.29. A.** verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas tensões estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.29. B.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas tensões estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.28. e 4.3.29.** verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para tensões de 4 e 6 V verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.30.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas tensões estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 0,4 M e 30 °C).

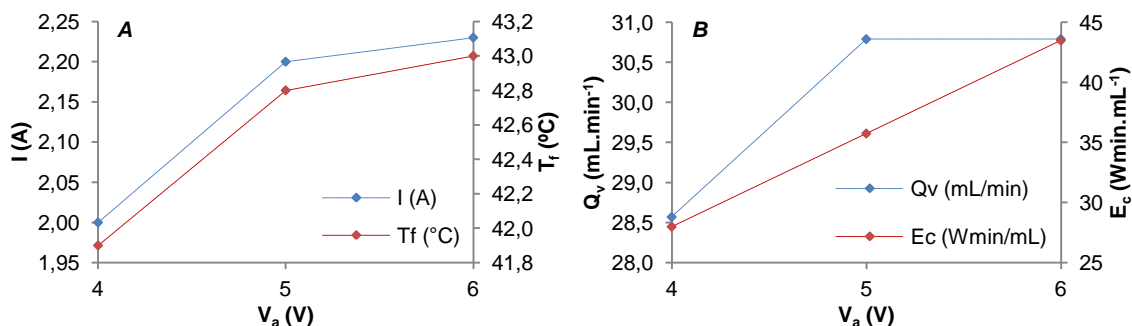


Figura 4.3.30. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.31.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas tensões aplicadas estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH, 0,4 M e 30 °C).

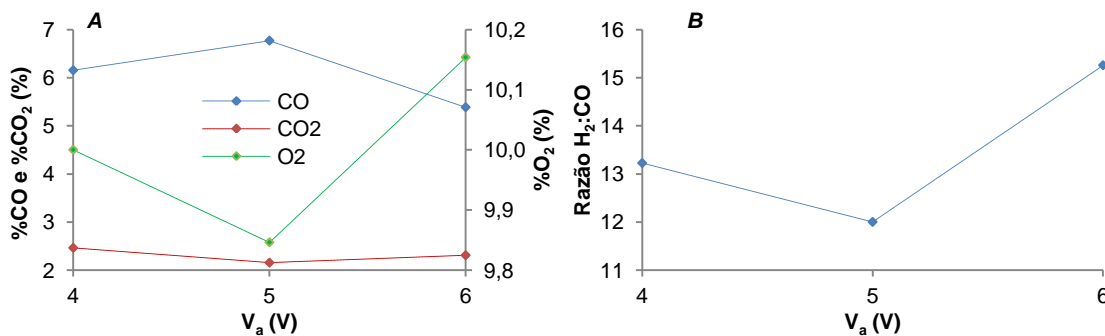


Figura 4.3.31. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão $H_2:CO$ (B) no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Na **Figura 4.3.32.** estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas tensões aplicadas estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (KOH , 0,4 M e 30 °C).

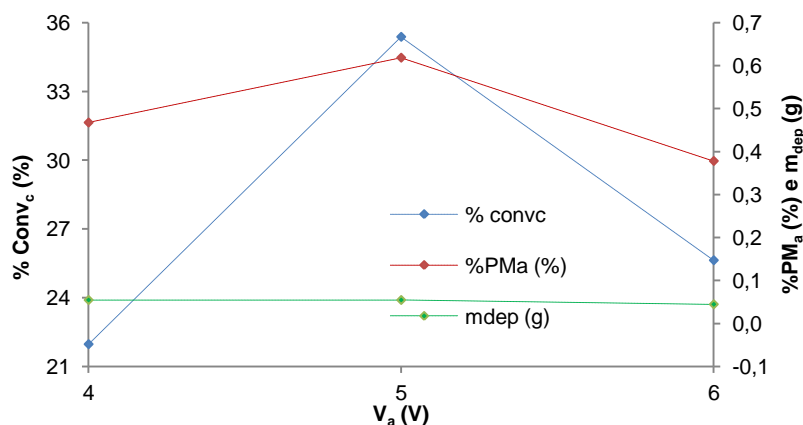


Figura 4.3.32. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da tensão aplicada no processo, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Pela análise das **Figuras 4.3.30. a 4.3.32.** verificaram-se os mesmos tipos de comportamento obtidos no estudo da tensão aplicada de quando se usa $NaOH$. Contudo, as grandezas obtidas apresentam desempenhos consideravelmente inferiores, quando comparado com o obtido com o uso de $NaOH$, obtendo-se um máximo de conversão ($\approx 35,4$ %), de teor em monóxido de carbono (6,8 %) e um mínimo de teor em oxigénio (9,8 %) aos 5 V de tensão aplicada (obtendo-se também uma intensidade de corrente igual a 2,20 A e um caudal de gases no valor de aproximadamente $30,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Por este motivo, a otimização prossegue com o uso de uma *tensão aplicada de 5 V*.

Em seguida, iniciou-se novamente o ciclo de otimização dos parâmetros, fazendo-se variar a temperatura inicial de ensaio. Realizaram-se mais dois ensaios (**E₂₆** e **E₂₇**), com duração de 2 h, para temperaturas de 25 e 35 °C, a uma concentração de eletrólito de 0,5 M e uma tensão aplicada de 5 V. Assim, na **Tabela A.9.** (em anexo) encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela A.10.** (em anexo) lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo. De notar que o ensaio para uma tensão aplicada de 5 V, temperatura inicial de ensaio de 30 °C e concentração de eletrólito de 0,5 M já foi referido em tabelas anteriores.

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das **Tabelas A.9. e A.10.** podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio **E₂₂**, permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da temperatura inicial de ensaio.

Deste modo, nas **Figuras A.6. e A.7.** (em anexo) estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o segundo estudo das diversas temperaturas iniciais estudadas (*KOH*, 0,5 M e 5 V).

Pela análise da **Figura A.6.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Na **Figura A.7. A.** verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

De modo inverso, na **Figura A.7. B.** verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas temperaturas iniciais estudadas.

Comparando as **Figuras A.6. e A.7.** verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo uma hora a estabilizar. Para uma temperatura de 30 °C verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 45 minutos de reação.

Na **Figura A.8.** (em anexo) estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio. Na **Figura A.9.** (em anexo) estão representadas as composições em oxigénio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio. Finalmente, na **Figura A.10.** (em anexo) estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas temperaturas iniciais estudadas, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*, 0,5 M e 5 V).

Pela análise das **Figuras A.8. a A.10.** verificaram-se os mesmos tipos de comportamento obtidos no estudo da temperatura inicial de ensaio de quando se usa *NaOH*. Contudo, as grandezas obtidas apresentam desempenhos consideravelmente inferiores, quando comparado com o obtido com o uso de *NaOH*, obtendo-se um máximo de conversão ($\approx 35,4\%$), de teor em monóxido de carbono (6,8 %) e um mínimo de teor em oxigénio (9,8 %) aos 30 °C de temperatura inicial (obtendo-se também uma intensidade de corrente igual a 2,20 A e um caudal de gases no valor de aproximadamente $35,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Assim, finalizou-se a otimização do processo de eletrólise utilizando como eletrólito *KOH*. As condições consideradas como ótimas são: concentração de eletrólito de 0,5 M, temperatura inicial de ensaio de 30 °C e tensão aplicada de 5 V.

Comparando os resultados obtidos usando hidróxido de sódio e de potássio, conclui-se que o uso de *NaOH* leva a um melhor desempenho do sistema. Assim, o uso de *NaOH* leva à obtenção de maiores intensidades de corrente, caudal de gás produzido, produção de monóxido de carbono e conversão e menores produções em oxigênio. Deste modo, prosseguem-se com os ensaios utilizando *NaOH* como eletrólito e nas condições experimentais concluídas como ótimas para este eletrólito. É importante notar que em termos de custos, o hidróxido de sódio e potássio são muito semelhantes. Contudo, é necessário maior concentração de *KOH* do que de *NaOH* (0,5 contra 0,4 M, respetivamente) o que acarreta maiores custos por unidade de volume de eletrólito. No que respeita à temperatura inicial de ensaio, o uso de *NaOH* requer uma temperatura de 5 °C acima do necessário com o uso de *KOH*, o que acarretará um custo ligeiramente mais elevado. Novamente reforça-se que seria necessária uma análise económica para perceber se estes custos associados às condições experimentais compensariam os melhores resultados obtidos em termos de *outputs* do processo.

Na fase seguinte dos ensaios, iniciou-se o estudo da capacidade catalítica do *KVO₃* na eletrólise da água. Para tal, fez-se variar a percentagem de *KVO₃*, dissolvendo diferentes quantidades deste no eletrólito alcalino. Realizaram-se três ensaios (**E₂₈** a **E₃₀**), com duração de 2 h, para uma temperatura inicial de ensaio de 35 °C, uso de *NaOH* a 0,4 M e uma tensão aplicada de 5 V. Deste modo, na **Tabela 4.3.14**, encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elétrodos, a massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela 4.3.15**, lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo.

Tabela 4.3.14. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da percentagem de *KVO₃* dissolvido no eletrólito

% <i>KVO₃</i> (%)	0,5 (E₂₈)	1,0 (E₂₉)	1,5 (E₃₀)
PM_a (g) [4.3]	0,39	0,61	0,65
GM_c (g) [4.4]	0,05	0,00	0,00
PM (g) [4.5]	0,34	0,61	0,65
% PM_a (%) [4.6]	2,65	4,17	4,43
m_{dep} (g) [4.14]	0,1991	0,5013	0,6096
m_r (g) [4.7]	0,1409	0,1087	0,0404
% Conv_c (%) [4.8]	36,12	17,82	6,22

Tabela 4.3.14. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito (*cont.*)

% KVO_3 (%)	0,5 (E_{28})	1,0 (E_{29})	1,5 (E_{30})
%CO (%) [4.9]	6,3	3,8	3,4
%CO ₂ (%) [4.10]	2,6	13,4	14,0
%O ₂ (%) [4.11]	9,5	10,5	10,9
%H ₂ (%) [4.12]	81,5	72,3	71,7
Razão H ₂ :CO [4.13]	12,93	18,80	21,18

Tabela 4.3.15. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito

% KVO_3 (%)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,5 (E_{28})	15	37,500	32,933
		40,000	30,875
		38,750	31,904
	30	40,000	31,750
		40,000	31,750
		40,000	31,750
	45	46,154	28,383
		46,154	28,383
		46,154	28,383
	60	46,154	28,383
		46,154	28,383
		46,154	28,383
75	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
90	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
105	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
120	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
	46,154	28,383	
1,0 (E_{29})	15	28,571	39,900
		30,000	38,000
		29,286	38,950
	30	31,579	38,950
		33,333	36,900
		32,456	37,925

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Tabela 4.3.15. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito (*cont.*)

% KVO_3 (%)	t_e (min)	Q_v (mL.min⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL⁻¹) [4.2]
1,0 (E_{29})	45	37,500	39,900
		37,500	38,000
		37,500	38,950
	60	50,000	38,950
		46,154	36,900
		48,077	37,925
	75	50,000	35,333
		46,154	35,333
		48,077	35,333
	90	50,000	28,000
		46,154	30,333
		48,077	29,167
105	46,154	28,000	
	50,000	30,333	
	48,077	29,167	
120	46,154	28,000	
	50,000	30,333	
	48,077	29,167	
1,5 (E_{30})	15	33,333	34,350
		35,294	32,442
		34,314	33,396
	30	40,000	32,750
		40,000	32,750
		40,000	32,750
	45	50,000	29,200
		50,000	29,200
		50,000	29,200
	60	50,000	29,200
		50,000	29,200
		50,000	29,200
75	50,000	29,200	
	50,000	29,200	
	50,000	29,200	
90	50,000	29,200	
	50,000	29,200	
	50,000	29,200	

Tabela 4.3.15. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o estudo da percentagem de KVO_3 dissolvido no eletrólito (*cont.*)

% KVO_3 (%)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
1,5 (E_{30})	105	50,000	29,200
		50,000	29,200
		50,000	29,200
	120	50,000	29,200
		50,000	29,200
		50,000	29,200

Para facilitar a leitura do comportamento das variáveis, os principais dados das Tabelas 4.3.14. e 4.3.15. podem ser representados graficamente, juntamente com o ensaio E_8 , permitindo assim a comparação com todos os ensaios de variação da percentagem de KVO_3 .

Deste modo, nas Figuras 4.3.33. e 4.3.34. estão representadas as variações da intensidade de corrente, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo ao longo do tempo, para o estudo das diversas percentagens de KVO_3 ($NaOH$, 0,4 M, 35 °C e 5 V).

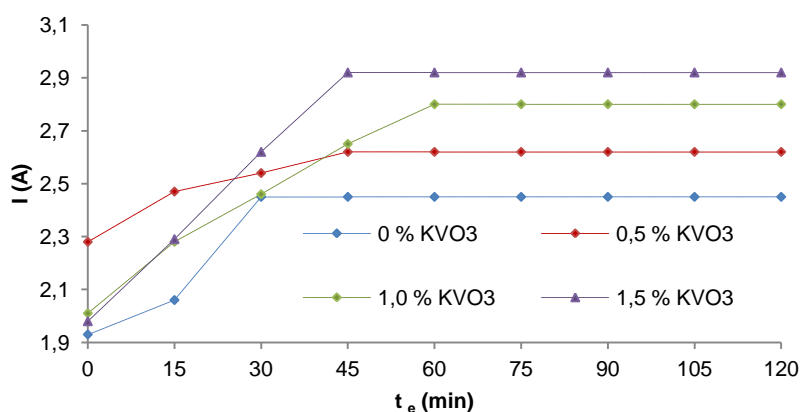


Figura 4.3.33. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o estudo da atividade catalítica do KVO_3 (em $NaOH$)

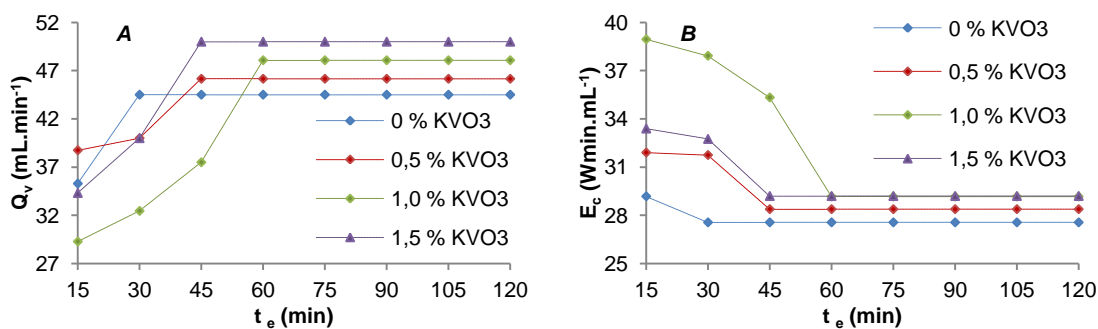


Figura 4.3.34. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o estudo da atividade catalítica do KVO_3 (em $NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.33**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade de corrente aumenta até atingir a estabilização para as diversas percentagens de KVO_3 estudadas.

Na **Figura 4.3.34. A**, verifica-se que à medida que a reação decorre, o caudal de gás produzido aumenta até atingir a estabilização, para as diversas percentagens de KVO_3 estudadas.

De modo inverso, na **Figura 4.3.34. B**, verifica-se que à medida que a reação decorre, a energia consumida diminui até atingir a estabilização, para as diversas percentagens de KVO_3 estudadas.

Comparando as **Figuras 4.3.33. e 4.3.34**, verifica-se que o processo de estabilização do sistema é relativamente rápido, levando no máximo 45 minutos a estabilizar. No ensaio onde não se adicionou KVO_3 verifica-se uma estabilização mais rápida, ocorrendo aos 30 minutos de reação.

Na **Figura 4.3.35.** estão representadas as variações da intensidade de corrente, temperatura final do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diversas percentagens de KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 0,4 M, 35 °C e 5 V).

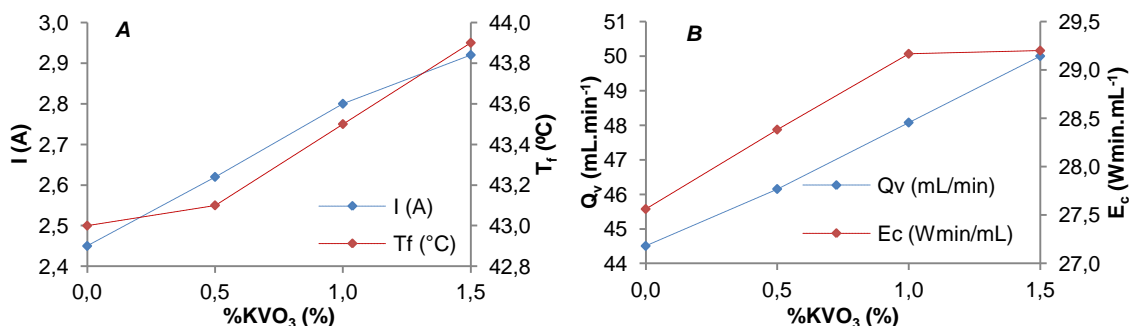


Figura 4.3.35. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio (em $NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.35. A.** verifica-se que, à medida que a percentagem de KVO_3 aumenta, a intensidade de corrente, após 2 h de reação, também aumenta, mas não de uma forma muito significativa.

Como referido anteriormente, a transformação de energia elétrica em energia sob a forma de calor provocada pela eletrólise está inteiramente refletida na intensidade de corrente. Por este motivo, a temperatura final do eletrólito, após 2 h de reação, apresenta o mesmo comportamento que a intensidade de corrente, sofrendo um aumento à medida que a percentagem de KVO_3 aumenta.

Novamente, o aumento da intensidade de corrente leva a um maior caudal de gás produzido, comportamento que se verifica pela análise da **Figura 4.3.35. B.** Assim, quanto maior for a intensidade de corrente maior é o caudal de gás produzido.

No que respeita à energia consumida no processo, esta aumenta continuamente à medida que a percentagem de KVO_3 aumenta. Este aumento da energia consumida não é favorável pois acarreta custos mais elevados. No entanto, reforça-se que seria necessário fazer uma avaliação económica ao processo, tendo em conta o valor quantitativo e qualitativo dos produtos obtidos como receita. Neste trabalho não se efetuaram balanços económicos pois ainda é uma fase prematura.

Na **Figura 4.3.36.** estão representadas as composições em oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, bem como a razão $H_2:CO$, para as diversas percentagens de vanádio estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 0,4 M, 35 °C e 5 V).

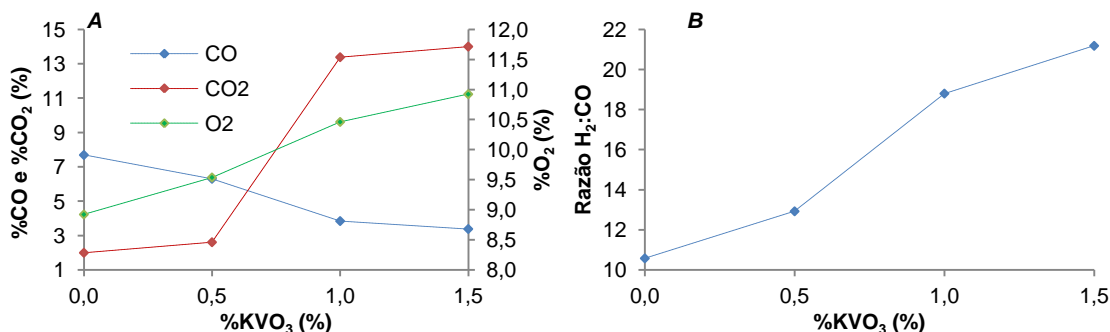


Figura 4.3.36. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão $H_2:CO$ (B) no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.36. A.** verifica-se uma diminuição da formação de monóxido de carbono, ao fim de 2 h de reação, à medida que a percentagem de KVO_3 aumenta. De modo inverso, a formação de oxigênio e dióxido de carbono aumenta à medida que se aumenta a percentagem de KVO_3 . De notar que, neste comportamento por parte do dióxido de carbono, este aumenta de forma mais significativa quando se passa de uma percentagem de KVO_3 de 0,5 para 1,0 %. A justificação encontrada reside no fato da reação de oxidação completa ser consideravelmente favorecida a partir de uma percentagem de 1,0 % em KVO_3 .

Como já referido, neste processo, o oxigênio é oxidado a monóxido de carbono e, este último, na presença de mais oxigênio é oxidado a dióxido de carbono. Deste modo, e tendo em consideração as reações (2.15), (2.21) e (2.32), ocorridas no ânodo, verifica-se que a oxidação completa é favorecida, o que leva à diminuição do teor em monóxido de carbono, quando se está na presença de percentagens de KVO_3 mais elevadas. Sendo o matavanadato de potássio (KVO_3) uma fonte enriquecida em oxigênio, existindo mais oxigênio proveniente dessa fonte externa, poderá levar ao favorecimento da formação de dióxido de carbono, em detrimento da formação de monóxido de carbono. Por este motivo, verifica-se um aumento do teor em oxigênio à medida que se aumenta a percentagem de KVO_3 .

Pela análise da **Figura 4.3.36. B.** verifica-se um aumento da razão $H_2:CO$, ao fim de 2 h de reação, à medida que se aumenta a percentagem de KVO_3 . Este comportamento é corroborado pela diminuição da formação de monóxido de carbono, uma vez que quanto maior for a composição em monóxido de carbono menor será a razão $H_2:CO$ (pois o teor em hidrogênio é tirado por diferença dos restantes gases).

Na **Figura 4.3.37**, estão representadas as percentagens de perdas de massa no ânodo, a massa depositada no eletrólito e a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas, para as diversas percentagens de KVO_3 estudadas, ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$, 0,4 M, 35 °C e 5 V).

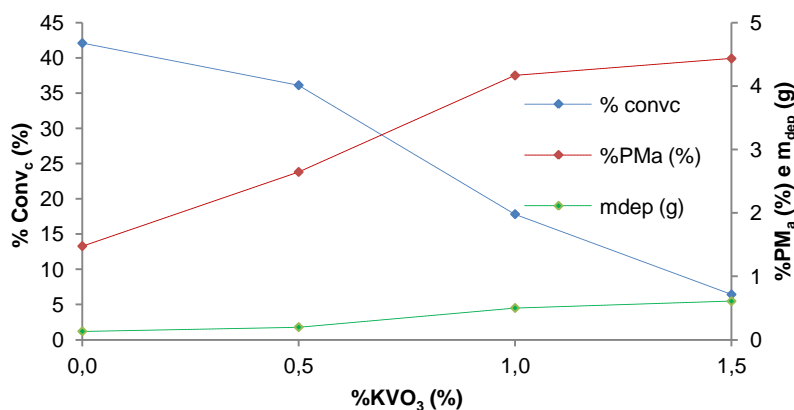


Figura 4.3.37. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no estudo da atividade catalítica do KVO_3 , ao fim de 2 h de ensaio ($NaOH$)

Pela análise da **Figura 4.3.37**, verifica-se que à medida que a percentagem de KVO_3 aumenta, a percentagem de perda de massa no ânodo e a massa depositada no eletrólito também aumenta. Deste modo, é possível concluir que a desagregação do eletrodo, e consequente deposição de carbono no eletrólito, acompanha o comportamento de outros parâmetros (como é o caso da intensidade de corrente e do caudal de gases produzido). Assim, uma maior intensidade de corrente implica uma maior desagregação do ânodo. Inversamente, a conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas diminui com o aumento da percentagem de KVO_3 . Conforme verificado anteriormente, a conversão de carbono acompanha o comportamento da composição em monóxido de carbono.

Novamente, reforça-se que seria necessário efetuar uma análise económica do processo de modo a concluir com maior exatidão se as condições experimentais assumidas como ótimas são realmente compensadoras a nível económico. No entanto, é possível elaborar algumas conclusões. No que respeita ao KVO_3 , este apresenta um custo elevado, daí seria economicamente mais acessível que a quantidade deste composto no eletrólito fosse o mínimo possível. Em termos de desgaste do elétrodo de grafite (ânodo), este é cada vez mais elevado à medida que se aumenta a percentagem do composto de vanádio. Este desgaste leva à necessidade de, a dada altura, substituir o ânodo por um novo elétrodo. Deste modo, após a análise dos resultados, em termos de caudais, composição do gás e percentagem de conversão não é compensatório usar este composto como catalisador da reação. Apesar da presença deste composto conduzir a maior caudal de gases, diminui o teor em monóxido de carbono e aumenta o de oxigénio, os *outputs* mais importantes deste processo.

Assim, conclui-se que as melhores condições experimentais, que levam a um melhor comportamento do sistema, são: concentração de $NaOH$ igual a 0,4 M (sem presença de KVO_3), tensão aplicada de 5 V e uma temperatura inicial de ensaio de 35 °C. Nestas condições experimentais, obtiveram-se os seguintes resultados: intensidade de corrente estabilizada igual a 2,45 A, caudal volumétrico de gases produzidos aproximadamente igual a 44,5 mL.min⁻¹, energia consumida no processo aproximadamente igual a 27,6 Wmin.mL⁻¹, temperatura final do eletrólito igual a 43,0 °C, teor em monóxido e dióxido de carbono e oxigénio iguais a 7,7, 2,0 e 8,9 %, respetivamente, razão $H_2:CO$ aproximadamente igual a 10,6, massa depositada de eletrólito igual a 0,13 g, percentagens de perda de massa no ânodo e de conversão de carbono aproximadamente iguais a 1,5 e 42,1 %.

Para finalizar, estudou-se a reprodutibilidade do processo de eletrólise da água. Para tal, realizaram-se quatro ensaios (E_{31} a E_{34}), reproduzindo as mesmas condições experimentais, com duração de 2 h, para uma temperatura inicial de 35 °C, com uma concentração de $NaOH$ de 0,4 M e uma tensão aplicada de 5 V. Deste modo, na **Tabela A.11.** (em anexo) encontram-se as perdas/ganhos de massa dos elérodos, as massas de carbono que reagiu e que se depositou no eletrólito, a conversão de carbono e as composições dos gases produzidos. Por sua vez, a **Tabela A.12.** (em anexo) lista os valores obtidos de caudal volumétrico e de energia consumida no processo, da média e do desvio à média (desvio padrão) dos ensaios de reprodutibilidade.

Pela análise das **Tabelas A.11. e 4.3.12.**, conclui-se que o protótipo reproduz o processo de eletrólise da água a partir de elérodos de grafite para produção de gás de síntese, uma vez que os valores de desvio padrão são muito baixos comparativamente aos respetivos valores médios.

Importa reforçar que foram efetuados, em todos os ensaios (**E₁** a **E₃₄**), medições de pH e condutividade do eletrólito antes e após cada ensaio. Iniciando a análise desses parâmetros, verifica-se que o pH se mantém aproximadamente constante, e a condutividade diminui de modo não significativo.

No que respeita às diferentes concentrações de eletrólito estudadas, à medida que esta aumenta, quer o pH quer a condutividade do eletrólito também aumentam. De igual modo, o aumento da temperatura inicial de ensaio leva a um aumento da condutividade do eletrólito. No que respeita ao pH, este não é alterado pelo aumento da temperatura inicial de ensaio.

Comparando o pH e a condutividade do *NaOH* e do *KOH*, verifica-se que este último apresenta um pH ligeiramente mais elevado e uma condutividade mais baixa, face ao *NaOH*. O uso de *KVO₃* leva a uma diminuição do pH e condutividade, quando comparado com o uso de *NaOH* sem o composto de vanádio. Novamente, reforça-se que todas estas variações registadas não são significativas, variando em gamas curtas.

Neste trabalho experimental, o pH e a condutividade do eletrólito antes e após 2 h de ensaio foram medidos devido a um simples objetivo:

É conhecido que o dióxido de carbono se dissolve em água, pelo que a produção deste constituinte poderá levar à sua dissolução na solução de eletrólito, formando-se assim compostos ácidos, nomeadamente o ácido carbónico (*H₂CO₃*). Se tal reação ocorresse, verificava-se um abaixamento significativo do valor de pH após as 2 h de ensaio. Uma vez que tal resultado não se verificou, pode-se concluir que não ocorreu a formação de espécies ácidas no eletrólito, provocadas pela existência de dióxido de carbono no meio. Assim, garante-se de uma forma simples que o dióxido de carbono formado é todo libertado na fase gasosa. É importante também referir que as restantes espécies gasosas que são formadas não são solúveis, ou têm uma solubilidade muito baixa, em água.

No que à condutividade diz respeito, a sua determinação, antes e após 2 h de ensaio, serve apenas para perceber se, de fato, o carbono que se liberta da grafite e se deposita no eletrólito, tem influência na capacidade das espécies condutoras do eletrólito. Assim, uma vez que a condutividade não diminui significativamente ao fim de 2 h de ensaio, conclui-se que a deposição de partículas de carbono não influencia na capacidade condutora do eletrólito.

Para finalizar, na **Tabela A.13.** (em anexo) encontram-se resumidos os ensaios experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental, ordenados por ordem decrescente da composição de monóxido de carbono nos gases produzidos.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Neste capítulo constam as principais conclusões do presente trabalho experimental, bem como algumas perspetivas de trabalho futuras.

O presente trabalho consiste na produção de gás de síntese a partir da eletrólise da água, utilizando elétrodos de grafite e uma solução alcalina como eletrólito. Deste modo, neste trabalho de investigação pretendeu-se estudar o comportamento e respetiva otimização de diversos parâmetros, como a concentração e natureza do eletrólito, a temperatura inicial de ensaio e a tensão aplicada ao eletrolisador, tendo por base a avaliação dos principais *outputs* do processo, como é o caso do teor em monóxido de carbono e oxigénio, a percentagem de conversão de carbono em espécies gasosas carbonadas e o caudal de gases produzido.

Em seguida encontram-se listadas as principais conclusões do trabalho de investigação realizado:

- ✓ Independentemente do tipo de eletrólito utilizado e das condições experimentais impostas, o sistema comporta-se sempre do mesmo modo ao longo do tempo: a intensidade de corrente e o caudal de gases produzido aumenta até estabilização e a energia consumida no processo diminui, igualmente até estabilização.
- ✓ O uso de hidróxido de sódio como eletrólito no processo de eletrólise da água, leva a um aumento do teor de monóxido de carbono até uma concentração de 0,4 M, diminuindo para concentrações superiores. O mesmo comportamento se verifica com a intensidade de corrente, caudal de gases produzido, conversão de carbono e percentagem de perda de massa no ânodo. O teor de oxigénio e dióxido de carbono comporta-se de modo inverso. Assim, uma concentração de 0,4 M melhora o desempenho do processo, com base nos *outputs* principais. De notar que a energia consumida no processo aumenta com o aumento da concentração de eletrólito. Aqui, é necessário dar especial atenção aos custos associados para perceber se compensará utilizar uma concentração de 0,4 M face a outras que consumam menor energia no processo, apesar da diferença de custos não ser muito significativa.
- ✓ O referido eletrólito leva a um aumento do teor de monóxido de carbono e conversão até uma temperatura inicial de ensaio igual a 35 °C, maximizando os seus valores. Maximiza de igual modo a perda de massa no ânodo, o que é desfavorável. Já o teor em oxigénio diminui até ao mesmo valor de temperatura, aumentando de seguida. No que respeita à intensidade de corrente, ao caudal de gases e à energia consumida, estes aumentam com o aumento da temperatura inicial, pelo que é necessário perceber de que modo os custos associados a este aumento do consumo energético desfavorece a escolha desta temperatura, face aos *outputs*.

- ✓ O comportamento da tensão aplicada utilizando hidróxido de sódio, leva a um teor máximo de monóxido de carbono e conversão aos 5 V, diminuindo de seguida para tensões superiores. Já o teor em oxigénio e dióxido de carbono apresenta um comportamento inverso, levando a um mínimo destes gases à tensão referida. Variáveis como a intensidade de corrente, caudal de gases e energia consumida aumentam com o aumento da tensão aplicada, exigindo uma especial atenção na análise de custos e benefícios. Desvantajoso é o comportamento da perda de massa no ânodo que é máximo para a tensão que maximiza os *outputs* mais importantes.
- ✓ O comportamento das diversas variáveis é idêntico aos pontos anteriores quando se utiliza hidróxido de potássio. No entanto, as condições que maximizam *outputs* como o teor em monóxido de carbono e conversão, e minimizam *outputs* como o oxigénio e dióxido de carbono, são diferentes dos obtidos com o uso de hidróxido de sódio. Assim tem-se: temperatura inicial de ensaio igual a 30 °C, concentração de eletrólito de 0,5 M e tensão aplicada igual a 5 V.
- ✓ O recurso a um potencial catalisador, o metavanadato de potássio, não permitiu aumentar nem o teor em monóxido de carbono nem a conversão. Também não permitiu reduzir o teor em oxigénio e dióxido de carbono. Variáveis igualmente desfavoráveis foram o aumento da perda de massa no ânodo à medida que a percentagem deste composto aumenta. Contudo, a intensidade de corrente e o caudal de gases aumenta com o aumento da percentagem deste composto. Pelo que se conclui que este composto não foi a melhor escolha para catalisar o processo de eletrólise da água referido.
- ✓ No que respeita à percentagem de perda de massa do ânodo, esta não é significativa, quando comparada com a variação de comportamento dos restantes *outputs*, nunca ultrapassando os 1,5 % de perda de massa (excetuando quando se utilizou metavanadato de potássio, sofrendo um aumento até cerca de 4,5 %).
- ✓ Uma vez que este processo se trata de um processo inovador, com características nunca antes analisadas e testadas, pode levantar a questão da reprodutibilidade do mesmo. Assim, segundo os ensaios de reprodutibilidade (um total de 5 ensaios) conclui-se que o processo apresenta valores bastante bons de reprodutibilidade, com reduzidos desvios relativamente à média.
- ✓ Analisando algumas limitações ao processo de eletrólise estudado: a temperatura do ensaio não poderá ultrapassar certos valores, pois tem de se ter em atenção o ponto de ebulição da solução aquosa de eletrólito, que, para além da intensidade de corrente diminuir com a ausência de solução aquosa, levaria a uma mistura dos gases produzidos com água no estado vapor, diminuindo o teor dos mesmos. Deste modo, seria imprudente utilizar temperaturas acima dos 70/80 °C.
- ✓ A concentração de eletrólito tem de ser mantida dentro de uma gama de valores que permita, por um lado, que a condutividade seja suficiente para ocorrer uma produção

eficiente de gases e, por outro lado, não leve à corrosão dos materiais envolvidos, pois trata-se de um processo muito alcalino.

- ✓ No que respeita à tensão aplicada, teoricamente é favorável, em termos de eficiência, que esta se mantenha o mais baixa possível. De notar que, se o seu valor foi demasiado baixo não ocorrerá produção de gases (a tensão aplicada mínima que permite a produção de gases para o processo estudado ronda os 2,5 V – teste efetuado experimentalmente).
- ✓ O carbono dos elétrodos pode sofrer outras reações não desejadas e não equacionadas durante este trabalho experimental: por exemplo, a produção de ácido fórmico ($HCOOH$), que é originado a partir da reação entre o carbono do eletrodo e a água da solução de eletrólito. Assim, o ácido fórmico pode levar a reações secundárias que poderão contaminar o gás produzido. De igual modo, do lado do cátodo, poderá haver formação de peróxido de hidrogénio, uma vez que não ocorre a separação física dos gases produzidos (hidrogénio e oxigénio). De notar que estas, e outras, reações secundárias são apenas uma possibilidade, não existindo provas em concreto acerca da sua ocorrência.
- ✓ Os elétrodos de grafite também requerem especial atenção. O seu continuado desgaste (por perda de massa no ânodo) leva a uma necessidade de substituição dos mesmos ao fim de algum tempo. Numa primeira fase poder-se-ia apenas inverter a polaridade, fazendo com que o cátodo se começasse a comportar como ânodo, evitando assim um desgaste “intensivo” do mesmo eletrodo. No entanto, ao fim de algum tempo seria necessário a sua substituição. Para tal, poder-se-á dispor de dois eletrolisadores em paralelo, alternando o seu uso enquanto se processa à substituição de um dos pares de elétrodos.
- ✓ A existência de oxigénio no gás de síntese produzido torna o passo seguinte proposto pelo projeto (produção de metanol, e outros combustíveis líquidos de alto valor energético) de elevada delicadeza. A existência de oxigénio no gás de síntese leva à rápida desativação do catalisador utilizado para produzir metanol, pelo que um dos objetivos que no momento requer prioridade é a sua eliminação (ou quase) dos constituintes do gás de síntese produzido.
- ✓ Outro fator que requer elevados cuidados é o fato da mistura gasosa ter na sua constituição hidrogénio e oxigénio que, como se sabe, pode ser explosiva se certos níveis percentuais forem atingidos. Quando se proceder ao *scale-up* deste processo torna-se necessário ter especiais cuidados no que respeita à segurança.

Perspetivas de trabalho futuras

O presente trabalho de investigação encontra-se ainda numa fase inicial. Por este motivo, é necessário, como em qualquer trabalho de investigação, ter conhecimento do trabalho que ainda poderá ser efetuado, de modo a conhecer melhor os processos envolvidos. Assim, enumeram-se algumas perspetivas de trabalho futuras que requerem, num curto prazo, alguma exploração.

- ✓ Explorar a utilização de novos eletrólitos. A verdade é que tipicamente os hidróxidos de metais alcalinos apresentam melhores valores de condutividade que outras espécies condutoras. Contudo, seria interessante explorar o uso de carbonatos e mistura de carbonatos. Por exemplo, de momento encontra-se disponível um eletrólito constituído por dois terços de carbonato de potássio (K_2CO_3) e um terço de bicarbonato de potássio ($KHCO_3$).
- ✓ De igual interesse em explorar, o uso de cloreto de sódio como eletrólito. Por exemplo, uma eventual mistura de cloreto de sódio numa solução aquosa de hidróxido de sódio. Assim, é possível reduzir os custos associados ao eletrólito. No entanto, é necessário garantir a eficiência e conversão do processo.
- ✓ Poder-se-á ainda explorar o uso de líquidos iónicos, tendo em consideração que estes terão de ser solúveis em água e apresentarem baixa viscosidade para facilitar o transporte de massa.
- ✓ Explorar o uso de novos elétrodos. Uma vez que é necessária uma fonte de carbono para que as reações de oxidação ocorram, poder-se-á recorrer ao uso de elétrodos de carbono, ao invés do uso da grafite. Assim, torna-se possível a redução dos custos associados aos elétrodos, uma vez que a grafite apresenta custos mais elevados. No entanto, é necessário especial atenção à eficiência e conversão do processo.
- ✓ Uma vez que apenas o ânodo é a fonte de carbono para produção de gás de síntese, seria interessante explorar a substituição do cátodo de grafite por um cátodo de, por exemplo, aço. Além do baixo custo do aço, este apresenta, teoricamente, intensidades de corrente e produções mais elevadas na eletrólise da água tradicional. Deste modo, prevê-se melhoramentos a nível de produção de gases. No entanto, é necessário especial atenção à resistência à corrosão por parte do aço, pois este tipo de material não suporta concentrações elevadas de eletrólito, devido à elevada alcalinidade do meio reacional.
- ✓ Para contornar o problema da corrosão, poder-se-á ainda testar o comportamento do níquel como cátodo, visto ser um metal de maior resistência à alcalinidade do meio e com elevada capacidade de produção de gases.

- ✓ Explorar o uso de novos catalisadores. Neste trabalho estudou-se o uso de um composto de vanádio. No entanto, existem diversos compostos de vanádio, e outros metais, como por exemplo níquel e platina, que apresentam bons comportamentos catalíticos em processos de produção de gás de síntese (pela via não eletroquímica). Deste modo, seria de grande interesse explorar o uso de novos catalisadores.
- ✓ Explorar a temperatura de ensaio. No presente trabalho de investigação impôs-se uma temperatura inicial de ensaio e deixou-se o sistema comportar-se livremente. Nesta fase verificou-se que a temperatura final do eletrólito tendia a estabilizar em valores próximos dos 45 °C, mesmo quando a temperatura inicial imposta foi superior. Esta estabilização de temperatura poderá comprometer a interpretação dos resultados obtidos, uma vez que, na verdade, quando se estudam temperaturas acima de 40 °C, o sistema não permite que esta seja mais elevada devido à limitação térmica do próprio sistema. Assim, para contornar este inconveniente, e permitir que o estudo da temperatura de ensaio seja mais correto, pode utilizar-se um banho termoestabilizado, levando a que a temperatura aplicada será constante durante todo o ensaio. Deste modo, permite analisar se temperaturas mais elevadas conduzem a *outputs* com valores mais desejáveis.
- ✓ Explorar a influência da pressão. A pressão é uma variável que não foi estudada neste trabalho de investigação, no entanto, esta poderá ter influência no processo de produção de gás de síntese e poderá levar a um melhoramento da composição dos gases de saída.
- ✓ Explorar a influência da distância entre os elétrodos. A distância entre os elétrodos é um parâmetro que requer otimização e que não foi estudada neste trabalho de investigação. Este parâmetro poderá levar a um melhor desempenho do processo de eletrólise, bem como na composição do gás produzido.
- ✓ Explorar melhores meios de análise do gás produzido. O analisador *ORSAT* apenas permite a análise de monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio, levando o teor de hidrogénio a ser conhecido por diferença para os restantes gases. Assim, apesar de a grande maioria dos gases produzidos serem estes quatro, seria de grande interesse garantir que não existem outros gases a serem produzidos, mesmo que em quantidades vestigiais. Para tal, poder-se-á recorrer a métodos de análise mais alargados do que o método *ORSAT* utilizado, como por exemplo, o recurso a Cromatografia Gasosa (*GC*, do inglês *Gas Chromatography*) ou, no caso da análise da solução de eletrólito, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*HPLC*, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*).
- ✓ Explorar meios de contornar a resistência das bolhas de gás formadas. Durante o decorrer do processo de produção dos gases, o espaçamento entre os elétrodos é parcialmente preenchido com os gases formados, aumentando a resistência da célula. Para contornar este efeito negativo, a agitação do eletrólito poderá ser uma solução.
- ✓ De igual modo, promover a recirculação em circuito fechado, com o auxílio de uma bomba, do eletrólito irá permitir que as bolhas de gás se soltem com maior facilidade, diminuindo, assim, a resistência provocada por estas.

- ✓ Explorar o *scale-up* do processo de eletrólise da água. Uma vez terminado o estudo do processo no protótipo utilizado neste trabalho, torna-se essencial o *scale-up* para unidades de maior dimensão.
- ✓ Explorar a fase posterior do projeto. Como referido anteriormente, a produção de gás de síntese proveniente deste processo de eletrólise da água irá ser utilizado como matéria-prima para produção de outros produtos de interesse, nomeadamente o metanol e o *DME*. Deste modo, é importante iniciar a construção de um reator de produção de metanol e, posteriormente, efetuar os testes de otimização do processo, nomeadamente temperatura, pressão e catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agbossou, K. *et al.*, *Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications*, Journal of Power Sources, 2001, **96**, 168-172;
- Agência Portuguesa do Ambiente, *RNBC – Roteiro Nacional de Baixo Carbono*, Análise técnica das opções de transição para uma economia de baixo carbono competitiva em 2050, Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas, Amadora, maio de 2012;
- Alexander, S., *Systems, methods, and compositions for production of synthetic hydrocarbon compounds*, Patente dos Estados Unidos da América US2006211777, 21 de setembro de 2006;
- Alexandre, R., Reynald, B., Nicolas, B., *Converting carbonaceous material into liquid hydrocarbons, e.g. diesel cuts, by gasifying, separating carbon dioxide, converting into carbon monoxide and carrying out Fischer-Tropsch synthesis*, Patente Francesa FR2904832, 15 de fevereiro de 2008;
- Allebrod, F., Chatzichristodoulou, C., Mollerup, P. L., Mogensen, M., B., *Electrical conductivity measurements of aqueous and immobilized potassium hydroxide*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**, 16505-16514;
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Mekhilef, S., *A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, **16**, 2070-2093;
- Balonek, C. M., Lillebø, A. H., Rane, S., Rytter, E., Schmidt, L. D., Holmen, A., *Effect of Alkali Metal Impurities on Co-Re Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis from Biomass-Derived Syngas*, Catalysis Letters, 2010, **138**, 8-13;
- Becker, W. L., Braun, R. J., Penev, M., Melaina, M., *Production of Fischer-Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units*, Energy, 2012, **47**, 99-115;
- Bereketidou, O. A., Goula, M. A., *Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts*, Catalysis Today, 2012, **195**, 93-100;
- Borrego, C., Lopes, M., Ribeiro, I., Carvalho, A., *As alterações climáticas: uma realidade transformada em desafio*, CESAM e Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, dezembro de 2009;
- *BP Statistical Review of World Energy*, BP, junho de 2014;

- Chu, Z., Chen, H., Yu, Y., Wang, Q., Fang, D., *Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, **366**, 48-53;
- Dallas, N., *Method for producing solid carbon by reducing carbon oxides*, Patente Internacional WO2010120581, 21 de outubro de 2010;
- de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., de Souza, M. O., Rault-Berthelot, J., *Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device*, Journal of Power Sources, 2007, **164**, 702-798;
- Degiorgis, L., Santarelli, M., Cali, M., *Hydrogen from renewable energy: A pilot plant for thermal production and mobility*, Journal of Power Sources, 2007, **171**, 237-246;
- DGEG, *Montra Tecnológica Solar*, DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia, Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento, março de 2010;
- Dieter, S., Karl, M.-S., *Thermal gasification of biomass to produce synthesis gas for producing methanol, comprises performing final drying process in continuous contact dryer, setting a vapor pressure in drying room and regulating pressure by feeding water vapor*, Patente Dinamarquesa DE102008029735, 24 de dezembro de 2009;
- Energética, *ORSAT – Manual de Procedimentos de Amostragem*, Manual Técnico, 2012;
- *Energy Roadmap 2050*, European Commission, 2012;
- European Commission, *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Energy roadmap 2050*, dezembro de 2011;
- Evgenij, V., Evgenij, K., Georgij, K., Aleksandr, R., Elena, E.-K., *Method of electrochemical gasifying of carbon-containing materials*, Patente Russa SU1613507, 15 de dezembro de 1990;
- EWEA, *Wind Energy and the Environment*, EWEA – The European Wind Energy Association, 2013;
- Felicien, A., *Various aspects of a process for producing energy and fuel from municipal refuse, e.g. a screw press for refuse compaction*, Patente Belga BE1014956, 6 de julho de 2004;
- Grigoriev, S. A., Porembsky, V. I., Fateev, V. N., *Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, **31**, 171-175;

- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y., *An overview of hydrogen production technologies*, Catalysis Today, 2009, **139**, 244-260;
- Hu, B., Yamaguchi, Y., Fujimoto, K., *Low temperature methanol synthesis in alcohol solvent over copper-based catalyst*, Catalysis Communications, 2009, **10**, 1620-1624;
- Huot-Marchand, P.-E., *Dimethyl ether production from carbon dioxide and hydrogen*, NTNU – Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Trondheim, 2010;
- IEA, *Energy, Technology, Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050*, IEA – International Energy Agency, Executive Summary, 2010;
- *Impara Finanz AG, Combustible gas composition*, Patente Europeia EP2465915, 20 de junho de 2012;
- Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P., *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*, Chemical Reviews, 2007, **107**, 1692-1744;
- Laguna-Bercero, M. A., *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*, Journal of Power Sources, 2012, **203**, 4-16;
- Lim, H.-W., Park, M.-J., Kang, S.-H., Chae, H.-J., Bae, J. W., Jun, K.-W., *Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation*, Industrial e Engineering Chemistry Research, 2009, **48**, 10448-10455;
- Matos, C., Oliveira, A. C., Silva, L., Bogel-Lukasik, R., Gírio, F., *Sustentabilidade de Biocombustíveis: Implementação Nacional da Estratégia Europeia*, LNEG, 2009;
- Meshkini, F., Taghizadeh, M., Bahmani, M., *Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design*, Fuel, 2010, **89**, 170-175;
- Moulijn, J. A., Makkee, M., Van Diepen, A., *Chemical Process Technology*, Wiley, England, 2001;
- Nematollahi, B., Rezaei, M., Khajenoori, M., *Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**, 2969-2978;

- Nicolas, B., Edouard, F., Alexandre, R., *Synthesis gas production for e.g. petrochemicals, involves performing electrolysis of water to produce oxygen and hydrogen, and subjecting stream including carbon in carbonaceous material to partial oxidation with pure oxygen*, Patente Francesa FR2893033, 11 de março de 2007;
- Onda, K., Kyakuno, T., Hattori, K., Ito, K., *Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis*, Journal of Power Sources, 2004, **132**, 64-70;
- Pletcher, D., Li, X., *Prospects for alkaline zero gap water electrolysis for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**, 15089-15104;
- PNAER, *Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis*, diretiva 2009/28/CE, República Portuguesa, 2009;
- Puna, J., *Desenvolvimento de novos catalisadores para a transesterificação de triglicéridos em processos heterogêneos*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, IST, Lisboa, 2014;
- Redissi, Y., Bouallou, C., *Valorization of carbon dioxide by co-electrolysis of CO₂/H₂O at high temperature for syngas production*, Energy Procedia, 2013, **37**, 6667-6678;
- Rodrigues, J., *Documento Interno GSYF, GreenSynFuel: Produção de Gás de Síntese por Eletrólise da Água, usando Eléttodos de Grafite*, GSYF Equipamentos para Energia Lda, outubro de 2013, a;
- Rodrigues, J., *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, Patente Portuguesa 106779 T, 13 de fevereiro de 2013, b;
- Speight, J. G., Özüm, B., *Petroleum Refining Processes*, Marcel Dekker Inc, EUA, 2002, a;
- Speight, J. G., *Chemical Process and Design Handbook*, McGraw-Hill, EUA, 2002, b;
- Stocker, T. F. et. al., *Climate Change 2013: the Physical Science Basis: Summary for Policymakers*, IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013;
- Stojić, D. L., Marčeta, M. P., Sovilj, S. P., Miljanić, S. S., *Hydrogen generation from water electrolysis – possibilities of energy saving*, Journal of Power Sources, 2003, **118**, 315-319;
- Tijm, P. J. A., Waller, F. J., Brown, D. M., *Methanol technology developments for the new millennium*, Applied Catalysis A: General, 2001, **221**, 275-282;
- van Dyk, J. C., Keyser, M. J., Coertzen, M., *Syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi gasifiers*, International Journal of Coal Geology, 2006, **65**, 243-253;

- Yuvaraj, A. L., Santharaj, D., *A Systematic Study on Electrolytic Production of Hydrogen Gas by Using Graphite as Electrode*, Materials Research, 2013, **17**, 83-87;
- Zeng, K., Zhang, D., *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*, Progress in Energy and Combustion Science, 2010, **36**, 307-326.

Referenciação de sites da internet:

- ADENE, *PNAER 2020, Plano Nacional para as Energias*, ADENE – Agência para a Energia, 2014, consultado a 5 de julho de 2014: <http://www.adene.pt/programa/pnaer-2020-plano-nacional-de-acao-para-energias>;
- Carbon Recycling International, *Technology*, 2012, consultado a 30 de março de 2014: http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_content&view=article&id=3&Itemid=2&lang=en#page;
- Clean Coal Syngas, consultado a 7 de abril de 2014: <http://www.cleancoalsyngas.com/>;
- COMPETE, *POFC – COMPETE*, 2011, consultado a 5 de abril de 2014: <http://www.pofc.qren.pt/>;
- DGEG, *DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia*, Governo de Portugal, 2014, consultado a 5 de julho de 2014: <http://www.dgeg.pt/>;
- Eurostat, *Statistics illustrated*, março de 2014, consultado a 7 de abril de 2014: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/europe_2020_indicators/headline_indicators/statistical_dashboards;
- IEA, *IEA – International Energy Agency, IEA – Renewables*, 2014, consultado a 10 de abril de 2014: <http://www.iea.org/topics/renewables/>;
- OPEC, *OPEC: Basket Price*, 2014, consultado a 26 de dezembro de 2014: http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/40.htm;
- *Pilha Alcalina Recarregável*, consultado a 18 de abril de 2014: <http://hotsite.marista.org.br/quimica/Paginas/Pilha.aspx>;
- SolidCell Inc., *Technology Electrolizer*, 2014: consultado a 18 de abril de 2014: <http://solidcell.com/techElectrolyzer.htm>;
- Sun Catalytix, *Sun Catalytix*, 2014, consultado a 30 de março de 2014: <http://www.suncatalytix.com/>;
- Terran Cell Inc., *Renewable Energy Solutions*, consultado a 18 de abril de 2014: http://www.terrancell.com/tech_pemelectro.html.

ANEXOS

Índice de tabelas em anexo

Tabela A.1. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o segundo estudo da variação da concentração do eletrólito (<i>NaOH</i>)	A.3
Tabela A.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da concentração do eletrólito (<i>NaOH</i>)	A.3
Tabela A.3. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>)	A.5
Tabela A.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>)	A.5
Tabela A.5. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da reprodutibilidade do processo	A.7
Tabela A.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da reprodutibilidade do processo	A.7
Tabela A.7. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o segundo estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	A.10
Tabela A.8. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da concentração de eletrólito (<i>NaOH</i>)	A.10
Tabela A.9. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>).....	A.13
Tabela A.10. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (<i>KOH</i>)	A.14
Tabela A.11. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais, composição dos gases produzidos, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo	A.17
Tabela A.12. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo	A.17
Tabela A.13. Resumo dos ensaios experimentais, colocados por ordem decrescente da composição de monóxido de carbono nos gases produzidos	A.21

Índice de figuras em anexo

- Figura A.2.** Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo da concentração de eletrólito (*NaOH*)A.12
- Figura A.3.** Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (*A*) e da energia consumida no processo (*B*) ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*)A.12
- Figura A.4.** Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (*A*), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (*B*) no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*)A.12
- Figura A.5.** Influência da composição dos gases produzidos (*A*) e da razão $H_2:CO$ (*B*) no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*)A.13
- Figura A.6.** Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*)A.13
- Figura A.7.** Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo da temperatura inicial de ensaio (*KOH*)A.15
- Figura A.8.** Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (*A*) e da energia consumida no processo (*B*) ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (*KOH*)A.15
- Figura A.9.** Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (*A*), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (*B*) no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*)A.16
- Figura A.10.** Influência da composição dos gases produzidos (*A*) e da razão $H_2:CO$ (*B*) no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*)A.16
- Figura A.11.** Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (*KOH*)A.16

Tabela A.1. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o segundo estudo da variação da concentração do eletrólito (*NaOH*)

C (M)	0,3 (E₁₇)	0,5 (E₁₈)
m_{ai} (g)	15,09	16,76
m_{af} (g)	14,99	16,65
m_{ci} (g)	12,53	12,30
m_{cf} (g)	12,53	12,30
m_{ef} (g)	0,20	0,27
T_i (°C)	35,0	35,0
T_f (°C)	40,7	42,5
pH_i	12,8	13,3
pH_f	12,8	13,3
κ_i (mScm⁻¹)	89,7	102,8
κ_f (mScm⁻¹)	73,0	98,1
V_{CO} (mL)	4,7	3,2
V_{CO2} (mL)	1,5	1,9
V_{O2} (mL)	6,7	6,5

Tabela A.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da concentração do eletrólito (*NaOH*)

C (M)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,3 (E₁₇)	0	1,47	-	-
	15	1,68	10	0,32
		1,68		0,33
	30	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
	45	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
	60	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
	75	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
	90	1,79	10	0,30
		1,79		0,30

Tabela A.2. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da concentração do eletrólito (NaOH) (cont.)

C (M)	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
0,3 (E ₁₇)		1,79		0,30
	105	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
		1,79		0,30
	120	1,79	10	0,30
		1,79		0,30
0,5 (E ₁₈)	0	1,96	-	-
		2,09		0,32
	15	2,09	10	0,33
		2,09		0,33
		2,17		0,32
	30	2,17	10	0,30
		2,17		0,31
		2,31		0,28
	45	2,31	10	0,28
		2,31		0,28
		2,40		0,25
	60	2,40	10	0,23
		2,40		0,24
		2,40		0,23
	75	2,40	10	0,25
	2,40		0,24	
	2,40		0,23	
90	2,40	10	0,25	
	2,40		0,24	
	2,40		0,25	
105	2,40	10	0,23	
	2,40		0,24	
	2,40		0,25	
120	2,40	10	0,23	
	2,40		0,24	

Tabela A.3. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (KOH)

T_i (°C)	25 (E ₂₆)	35 (E ₂₇)
m_{ai} (g)	15,96	14,80
m_{af} (g)	15,94	14,74
m_{ci} (g)	12,38	12,55
m_{cf} (g)	12,38	12,55
m_{ef} (g)	0,29	0,32
T_i (°C)	25,0	35,0
T_f (°C)	42,5	43,5
pH _i	13,4	13,4
pH _f	13,4	13,4
κ_i (mScm ⁻¹)	86,3	90,3
κ_f (mScm ⁻¹)	81,6	86,5
V_{CO} (mL)	3,2	3,2
V_{CO2} (mL)	1,3	1,2
V_{O2} (mL)	6,8	6,9

Tabela A.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	
25 (E ₂₆)	0	1,39	-	-	
	15		1,52		0,48
			1,52	10	0,47
			1,52		0,48
	30		1,68		0,43
			1,68	10	0,42
			1,68		0,43
	45		1,84		0,37
			1,84	10	0,38
			1,84		0,38
	60		1,98		0,33
			1,98	10	0,35
			1,98		0,34
	75		1,98		0,35
			1,98	10	0,33
			1,98		0,34
90		1,98		0,35	
		1,98	10	0,33	
		1,98		0,34	

Tabela A.4. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o segundo estudo da temperatura inicial de ensaio (KOH) (cont.)

T_i (°C)	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
25 (E ₂₆)	105	1,98	10	0,35
		1,98		0,33
		1,98		0,34
	120	1,98	10	0,33
		1,98		0,35
		1,98		0,34
35 (E ₂₇)	0	1,45	-	-
	15	1,61	10	0,45
		1,61		0,48
		1,61		0,47
	30	1,78	10	0,42
		1,78		0,42
		1,78		0,42
	45	1,96	10	0,38
		1,96		0,37
		1,96		0,38
	60	2,25	10	0,33
		2,25		0,32
		2,25		0,33
	75	2,25	10	0,32
		2,25		0,33
2,25		0,33		
90	2,25	10	0,32	
	2,25		0,33	
	2,25		0,33	
105	2,25	10	0,33	
	2,25		0,32	
	2,25		0,33	
120	2,25	10	0,32	
	2,25		0,33	
	2,25		0,33	

Tabela A.5. Registo de massas, temperaturas, pH, condutividades e volumes para o estudo da reprodutibilidade do processo

Ensaio	E ₃₁	E ₃₂	E ₃₃	E ₃₄
m _{ai} (g)	14,04	15,61	14,02	14,98
m _{af} (g)	13,79	15,39	13,78	14,73
m _{ci} (g)	12,60	12,55	12,51	12,53
m _{cf} (g)	12,60	12,55	12,51	12,54
m _{ef} (g)	0,29	0,28	0,30	0,28
T _i (°C)	35,0	35,0	35,0	35,0
T _f (°C)	43,1	43,2	43,0	43,2
pH _i	13,3	13,3	13,3	13,3
pH _f	13,3	13,3	13,3	13,3
κ _i (mScm ⁻¹)	93,9	92,9	93,3	91,9
κ _f (mScm ⁻¹)	81,1	81,3	81,1	80,1
V _{CO} (mL)	5,2	5,1	5,0	5,1
V _{CO2} (mL)	1,3	1,4	1,2	1,2
V _{O2} (mL)	5,7	5,9	5,9	5,9

Tabela A.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da reprodutibilidade do processo

Ensaio	t _e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
E ₃₁	0	1,99	-	-
		2,07		0,28
	15	2,07	10	0,27
		2,07		0,28
		2,25		0,25
	30	2,25	10	0,23
		2,25		0,24
		2,48		0,20
	45	2,48	10	0,22
		2,48		0,21
		2,48		0,22
	60	2,48	10	0,20
		2,48		0,21
		2,48		0,22
75	2,48	10	0,20	
	2,48		0,21	
	2,48		0,22	
90	2,48	10	0,20	
	2,48		0,21	

Tabela A.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da reprodutibilidade do processo (cont.)

Ensaio	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
E ₃₁	105	2,48	10	0,20
		2,48		0,22
		2,48		0,21
	120	2,48	10	0,20
		2,48		0,22
		2,48		0,21
E ₃₂	0	2,06	-	-
	15	2,31	10	0,25
		2,31		0,23
		2,31		0,24
	30	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	45	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	60	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	75	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	90	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
2,47		0,22		
105	2,47	10	0,22	
	2,47		0,22	
	2,47		0,22	
120	2,47	10	0,22	
	2,47		0,22	
	2,47		0,22	
E ₃₃	0	2,01	-	-
	15	2,28	10	0,27
		2,28		0,27
		2,28		0,27
	30	2,34	10	0,25
		2,34		0,25
2,34		0,25		

Tabela A.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da reprodutibilidade do processo (cont.)

Ensaio	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
E ₃₃	45	2,45	10	0,22
		2,45		0,23
		2,45		0,23
	60	2,45	10	0,23
		2,45		0,22
		2,45		0,23
	75	2,45	10	0,22
		2,45		0,23
		2,45		0,23
	90	2,45	10	0,23
		2,45		0,22
		2,45		0,23
105	2,45	10	0,22	
	2,45		0,23	
	2,45		0,23	
120	2,45	10	0,23	
	2,45		0,22	
	2,45		0,23	
E ₃₄	0	2,13	-	-
	15	2,31	10	0,23
		2,31		0,23
		2,31		0,23
	30	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	45	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	60	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
2,47		0,22		
75	2,47	10	0,22	
	2,47		0,22	
	2,47		0,22	
90	2,47	10	0,22	
	2,47		0,22	
	2,47		0,22	

Tabela A.6. Registo de intensidades de corrente, volumes e tempos de gás medidos para o estudo da reprodutibilidade do processo (cont.)

Ensaio	t_e (min)	I (A)	Vol (mL)	t (min)
E ₃₄	105	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22
	120	2,47	10	0,22
		2,47		0,22
		2,47		0,22

Tabela A.7. Balanços de massa ao carbono nos eléctrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o segundo estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH)

C (M)	0,3 (E ₁₇)	0,5 (E ₁₈)
PM _a (g) [4.3]	0,10	0,11
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,00
PM (g) [4.5]	0,10	0,11
%PM _a (%) [4.6]	0,66	0,66
m _{dep} (g) [4.14]	0,0824	0,0740
m _r (g) [4.7]	0,0176	0,0360
% Conv _c (%) [4.8]	17,60	32,73
%CO (%) [4.9]	7,2	4,9
%CO ₂ (%) [4.10]	2,3	2,9
%O ₂ (%) [4.11]	10,3	10,0
%H ₂ (%) [4.12]	80,2	82,2
Razão H ₂ :CO [4.13]	11,09	16,69

Tabela A.8. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da concentração de eletrólito (NaOH)

C (M)	t_e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,3 (E ₁₇)	15	31,579	26,600
		30,000	28,000
		30,789	27,300
	30	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
	45	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
	60	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850

Tabela A.8. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da concentração de eletrólito (*NaOH*) (cont.)

C (M)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
0,3 (E ₁₇)	75	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
	90	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
	105	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
	120	33,333	26,850
		33,333	26,850
		33,333	26,850
0,5 (E ₁₈)	15	31,579	33,092
		30,000	34,833
		30,789	33,963
	30	31,579	34,358
		33,333	32,550
		32,456	33,454
	45	35,294	32,725
		35,294	32,725
		35,294	32,725
	60	40,000	30,000
		42,857	28,000
		41,429	29,000
75	42,857	28,000	
	40,000	30,000	
	41,429	29,000	
90	42,857	28,000	
	40,000	30,000	
	41,429	29,000	
105	40,000	30,000	
	42,857	28,000	
	41,429	29,000	
120	40,000	30,000	
	42,857	28,000	
	41,429	29,000	

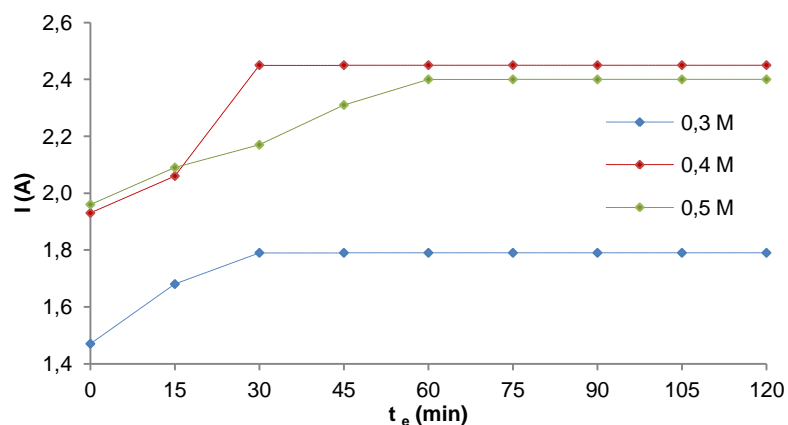


Figura A.1. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo da concentração de eletrólito (*NaOH*)

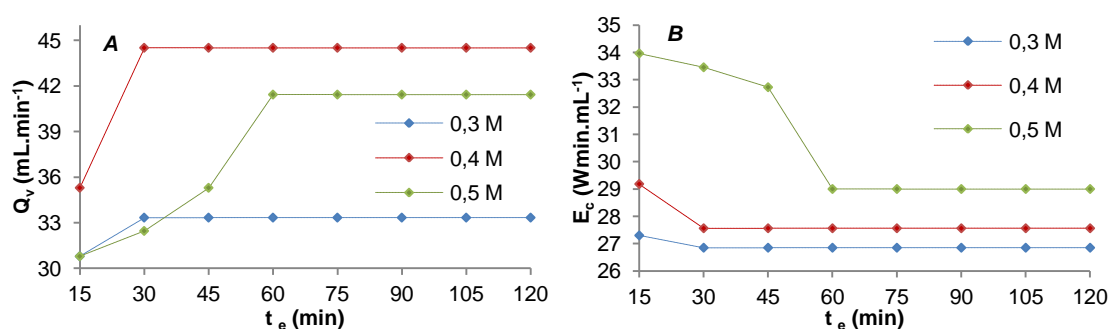


Figura A.2. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo das diversas concentrações de eletrólito (*NaOH*)

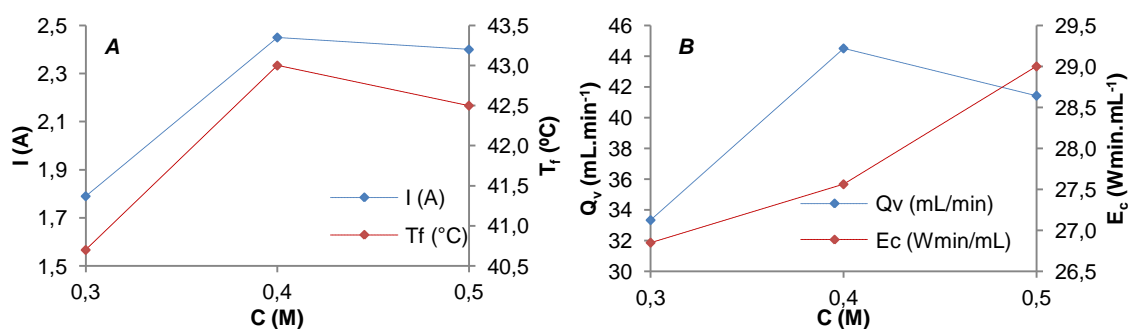


Figura A.3. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (*NaOH*)

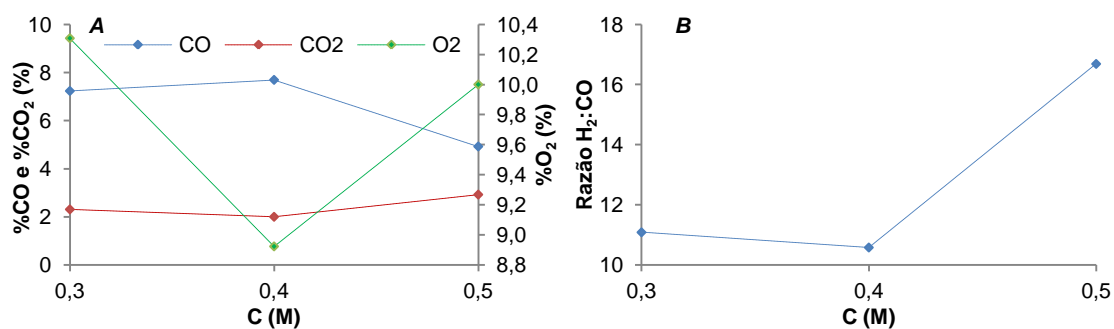


Figura A.4. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H₂:CO (B) no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

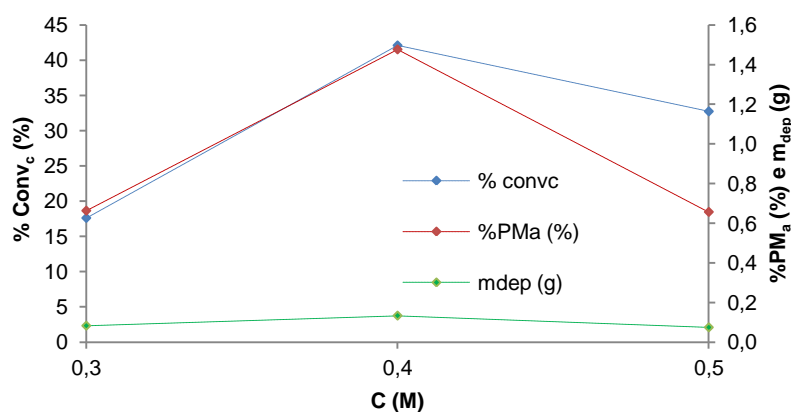


Figura A.5. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no segundo estudo da concentração de eletrólito, ao fim de 2 h de ensaio (NaOH)

Tabela A.9. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais e composição dos gases produzidos, para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (KOH)

T _i (°C)	25 (E ₂₆)	35 (E ₂₇)
PM _a (g) [4.3]	0,02	0,06
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,00
PM (g) [4.5]	0,02	0,06
%PM _a (%) [4.6]	0,13	0,41
m _{dep} (g) [4.14]	0,0146	0,0446
m _r (g) [4.7]	0,0054	0,0154
% Conv _c (%) [4.8]	26,90	25,63
%CO (%) [4.9]	4,9	4,9
%CO ₂ (%) [4.10]	2,0	1,8
%O ₂ (%) [4.11]	10,5	10,6
%H ₂ (%) [4.12]	82,6	82,6
Razão H ₂ :CO [4.13]	16,78	16,78

Tabela A.10. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*KOH*)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
25 (E_{26})	15	20,690	36,733
		21,429	35,467
		21,059	36,100
	30	23,077	36,400
		24,000	35,000
		23,538	35,700
	45	27,273	33,733
		26,087	35,267
		26,680	34,500
	60	30,000	33,000
		28,571	34,650
		29,286	33,825
75	28,571	34,650	
	30,000	33,000	
	29,286	33,825	
90	28,571	34,650	
	30,000	33,000	
	29,286	33,825	
105	28,571	34,650	
	30,000	33,000	
	29,286	33,825	
120	30,000	33,000	
	28,571	34,650	
	29,286	33,825	
35 (E_{27})	15	22,222	36,225
		20,690	38,908
		21,456	37,567
	30	24,000	37,083
		24,000	37,083
		24,000	37,083
	45	26,087	37,567
		27,273	35,933
		26,680	36,750
	60	30,000	37,500
		31,579	35,625
		30,789	36,563
75	31,579	35,625	
	30,000	37,500	
	30,789	36,563	

Tabela A.10. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, para o segundo estudo da variação da temperatura inicial de ensaio (*KOH*) (*cont.*)

T_i (°C)	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
35 (E_{27})	90	31,579	35,625
		30,000	37,500
		30,789	36,563
	105	30,000	37,500
		31,579	35,625
		30,789	36,563
	120	31,579	35,625
		30,000	37,500
		30,789	36,563

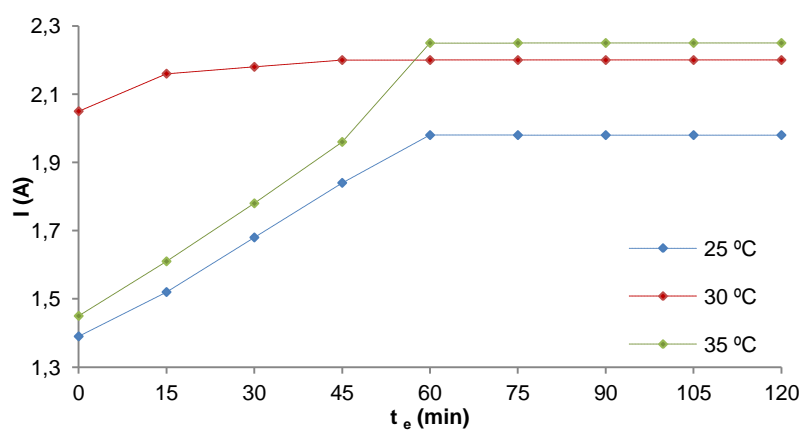


Figura A.6. Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo da temperatura inicial de ensaio (*KOH*)

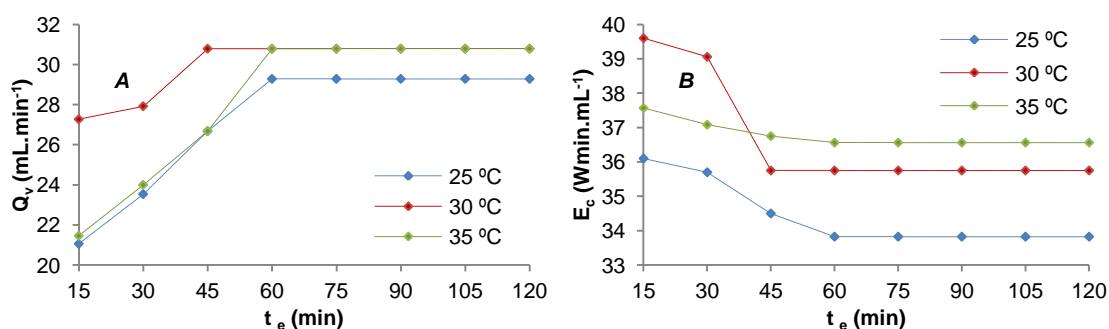


Figura A.7. Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos (A) e da energia consumida no processo (B) ao longo do tempo de ensaio para o segundo estudo das diversas temperaturas iniciais de ensaio (*KOH*)

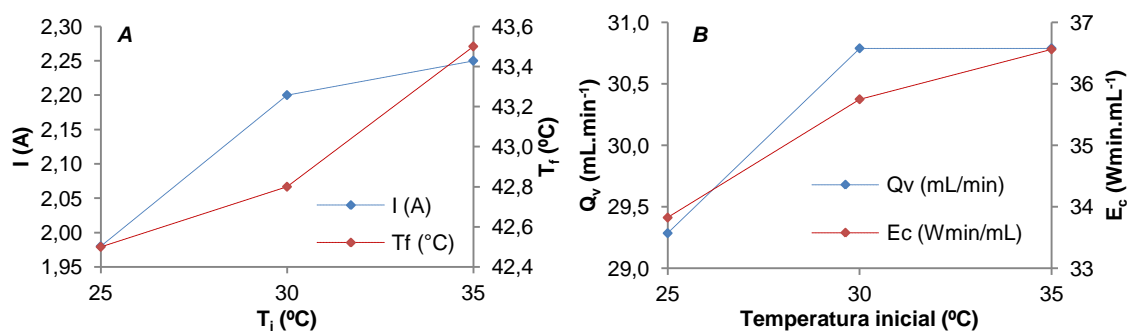


Figura A.8. Influência da intensidade de corrente e da temperatura final de ensaio (A), do caudal volumétrico de gases produzido e da energia consumida no processo (B) no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

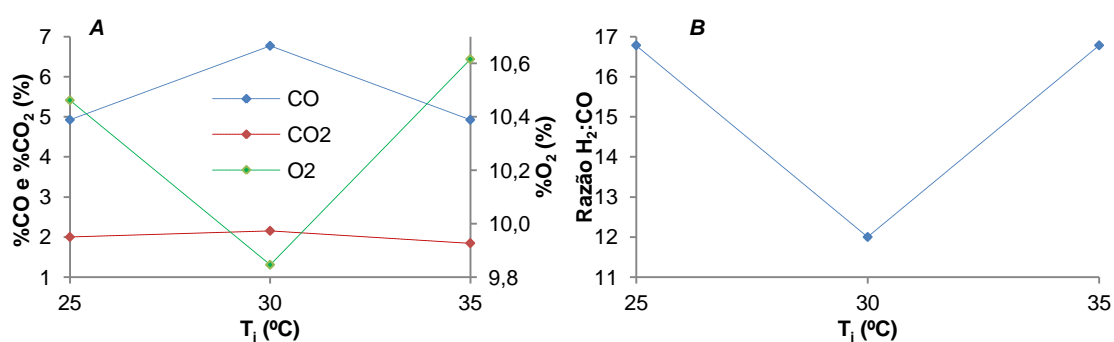


Figura A.9. Influência da composição dos gases produzidos (A) e da razão H₂:CO (B) no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

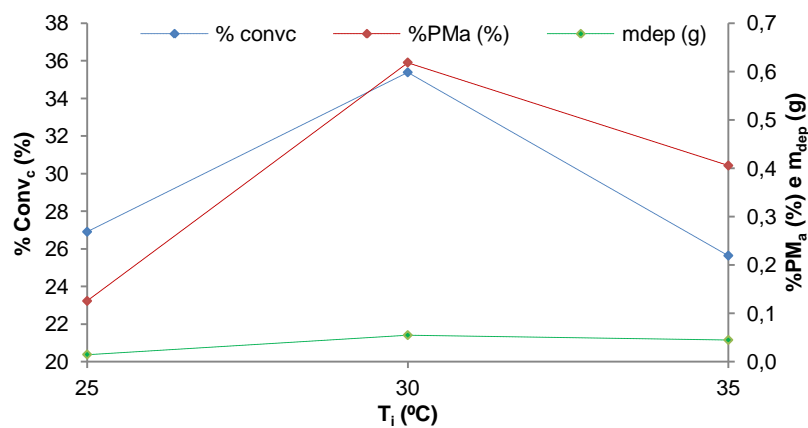


Figura A.10. Influência da conversão de carbono, da massa depositada no eletrólito e da percentagem de perda de massa ocorrida no ânodo no segundo estudo da temperatura inicial de ensaio, ao fim de 2 h de ensaio (KOH)

Tabela A.11. Balanços de massa ao carbono nos elétrodos e globais, composição dos gases produzidos, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo

Ensaio	E ₃₁	E ₃₂	E ₃₃	E ₃₄	Média *	σ [4.16] *
PM _a (g) [4.3]	0,25	0,22	0,24	0,25	0,24	0,013
GM _c (g) [4.4]	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,004
PM (g) [4.5]	0,25	0,22	0,24	0,24	0,24	0,011
%PM _a (%) [4.6]	1,78	1,41	1,71	1,67	1,61	0,159
m _{dep} (g) [4.14]	0,1332	0,1232	0,1432	0,1232	0,1312	0,008
m _r (g) [4.7]	0,1168	0,0968	0,0968	0,1168	0,1048	0,011
% Conv _c (%) [4.8]	46,72	44,00	40,33	46,72	43,97	2,824
%CO (%) [4.9]	8,0	7,8	7,7	7,8	7,8	0,129
%CO ₂ (%) [4.10]	2,0	2,2	1,8	1,8	2,0	0,129
%O ₂ (%) [4.11]	8,8	9,1	9,1	9,1	9,0	0,138
%H ₂ (%) [4.12]	81,2	80,9	81,4	81,2	81,2	0,188
Razão H ₂ :CO [4.13]	81,2	10,31	10,58	10,35	10,40	0,184

* Os cálculos incluem o ensaio E₈, que foi realizado nas mesmas condições que os ensaios E₃₁ a E₃₄

Tabela A.12. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo

Ensaio	t _e (min)	Q _v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E _c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
E ₃₁	15	35,294	29,325
		37,500	27,600
		36,397	28,463
	30	40,000	28,125
		42,857	26,250
		41,429	27,188
	45	50,000	24,800
		46,154	26,867
		48,077	25,833
	60	46,154	26,867
		50,000	24,800
		48,077	25,833
	75	46,154	26,867
		50,000	24,800
48,077		25,833	
90	46,154	26,867	
	50,000	24,800	
	48,077	25,833	

Tabela A.12. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo (*cont.*)

Ensaio	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
E ₃₁	105	50,000	24,800
		46,154	26,867
		48,077	25,833
	120	50,000	24,800
		46,154	26,867
		48,077	25,833
E ₃₂	15	40,000	28,875
		42,857	26,950
		41,429	27,913
	30	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
	45	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
	60	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
75	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
90	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
105	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
120	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
E ₃₃	15	37,500	30,400
		37,500	30,400
		37,500	30,400
	30	40,000	29,250
		40,000	29,250
		40,000	29,250
45	46,154	26,542	
	42,857	28,583	
	44,505	27,563	

Tabela A.12. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo (*cont.*)

Ensaio	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
E ₃₃	60	42,857	28,583
		46,154	26,542
		44,505	27,563
	75	46,154	26,542
		42,857	28,583
		44,505	27,563
	90	42,857	28,583
		46,154	26,542
		44,505	27,563
	105	46,154	26,542
		42,857	28,583
		44,505	27,563
120	42,857	28,583	
	46,154	26,542	
	44,505	27,563	
E ₃₄	15	42,857	26,950
		42,857	26,950
		42,857	26,950
	30	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
	45	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
	60	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
75	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
90	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
105	46,154	26,758	
	46,154	26,758	
	46,154	26,758	

Tabela A.12. Caudal volumétrico dos gases produzidos e energia consumida no processo, média e desvio padrão dos ensaios, para o estudo da reprodutibilidade do processo (*cont.*)

Ensaio	t_e (min)	Q_v (mL.min ⁻¹) [4.1]	E_c (Wmin.mL ⁻¹) [4.2]
E ₃₄	120	46,154	26,758
		46,154	26,758
		46,154	26,758
Média *	-	45,879	26,895
σ [4.16] *	-	1,479	0,717

* Os cálculos incluem o ensaio E₈, que foi realizado nas mesmas condições que os ensaios E₃₁ a E₃₄; Referentes ao caudal volumétrico e à energia consumida nos cinco ensaios ao fim de 2 h

Tabela A.13. Resumo dos ensaios experimentais, colocados por ordem decrescente da composição de monóxido de carbono nos gases produzidos

Ensaio *	C (M)	Natureza do eletrólito	T _i (°C)	V _a (V)	%KVO ₃ (%)	%CO (%)	%CO ₂ (%)	%O ₂ (%)	%H ₂ (%)	Razão H ₂ :CO
E8	0,4	NaOH	35	5	0,0	7,7	2,0	8,9	81,4	10,6
E28	0,4	NaOH	35	5	0,5	7,7	2,0	8,9	81,4	10,6
E7	0,4	NaOH	30	5	0,0	7,5	2,0	9,2	81,2	10,8
E9	0,4	NaOH	40	5	0,0	7,5	2,0	10,0	80,5	10,7
E4	0,4	NaOH	25	5	0,0	7,4	2,0	10,3	80,3	10,9
E10	0,4	NaOH	45	5	0,0	7,4	2,0	11,7	78,9	10,7
E11	0,4	NaOH	50	5	0,0	7,2	2,0	12,3	78,5	10,9
E17	0,3	NaOH	35	5	0,0	7,2	2,3	10,3	80,2	11,1
E3	0,3	NaOH	25	5	0,0	7,1	2,2	10,6	80,2	11,3
E5	0,5	NaOH	25	5	0,0	6,8	2,5	11,1	79,7	11,8
E14	0,4	NaOH	35	6	0,0	6,8	2,2	10,0	81,1	12,0
E22	0,5	KOH	30	5	0,0	6,8	2,2	9,8	81,2	12,0
E20	0,4	KOH	30	5	0,0	6,5	2,3	10,3	80,9	12,5
E2	0,2	NaOH	25	5	0,0	6,3	2,5	16,0	75,2	11,9
E29	0,4	NaOH	35	5	1,0	6,3	2,6	9,5	81,5	12,9
E21	0,4	KOH	35	5	0,0	6,2	2,3	10,5	81,1	13,2
E24	0,5	KOH	30	4	0,0	6,2	2,5	10,0	81,4	13,2
E13	0,4	NaOH	35	4	0,0	6,0	2,2	9,8	82,0	13,7
E23	0,6	KOH	30	5	0,0	5,8	2,3	10,6	81,2	13,9
E15	0,4	NaOH	35	7	0,0	5,7	2,3	10,8	81,2	14,3
E25	0,5	KOH	30	6	0,0	5,4	2,3	10,2	82,2	15,3
E19	0,4	KOH	25	5	0,0	5,2	2,3	10,6	81,8	15,6
E16	0,4	NaOH	35	8	0,0	4,9	2,6	11,4	81,1	16,5
E18	0,5	NaOH	35	5	0,0	4,9	2,9	10,0	82,2	16,7
E26	0,4	KOH	30	5	0,0	4,9	2,0	10,5	82,6	16,8
E27	0,6	KOH	30	5	0,0	4,9	1,8	10,6	82,6	16,8
E6	0,6	NaOH	25	5	0,0	4,6	2,6	12,6	80,2	17,4
E12	0,4	NaOH	35	3	0,0	3,8	2,3	12,3	81,5	21,2
E30	0,4	NaOH	35	5	1,5	3,8	13,4	10,5	72,3	18,8
E1	0,1	NaOH	25	5	0,0	3,4	3,8	24,6	68,2	20,14

* Não estão incluídos os ensaios de reprodutibilidade (E₃₁ a E₃₄)

